

ANNALEN  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**



PHYSIK — CHEMIE  
DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

von

**J. C. POGGENDORFF.**

FUNFZEHNTER BAND.

---

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

---

**LEIPZIG, 1848.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE  
KING

OF  
FRANCE

BY  
CHARLES  
DE  
MONTAIGNE

TRANSLATED  
INTO  
ENGLISH

BY  
JOHN  
HARVEY

WITH  
NOTES  
BY  
J. R. GREEN

LONDON  
PRINTED  
FOR  
T. SPEDDING,  
1837.

ANNALEN  
PHYSIK  
UND CHEMIE.

BAND LXXV.

LEIPZIG 1865.

ИЗДАНИЕ  
ИМЯНИЯ  
ПУСТЫННОГО ЧЕРНЯ

ЛЪВЪ ПИАВІ

**ANNALEN**



DER

**P H Y S I K**

UND

**C H E M I E.**

—  
HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

von

**J. C. POGGENDORFF.**

FÜNF UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT EIN UND FUNFZIGSTER.

---

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

---

**LEIPZIG, 1848.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



VINCENTI

PER

K I A H Y E P

ON

C H E M I E

WANDELNDE KUNST DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

MIT VIELEN NEUEN BEISPIELN UND ERKLÄRUNGEN

VERGEGENSTÄNDLICHETÄT UND VORZÜLICHKEIT

DER PHARMAZIE UND DÄRTHEN

## I n h a l t

des Bandes LXXV der Annalen der Physik und Chemie.

## **Erstes Stück.**

I. Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds; von H. Rose.	1
II. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Thomas Andrews in Belfast.	27
III. Ueber die Wärme-Leitfähigkeit der krystallisierten Substanzen; von Hrn. N. de Senarmont.	50
IV. Ueber die Strahlungen glühender Körper und über die Elementar- farben des Sonnenspectrums; von Hrn. Melloni.	62
V. Bemerkungen über die Elementarfärbungen des Spectrums, in Erwie- derung auf Hrn. Melloni; von Sir David Brewster.	81
VI. Der Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elek- trometer; von R. Kohlrausch.	88
VII. Ueber die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten; von Her- mann Kopp.	98
VIII. Ueber das Verhalten des abgekühlten Glases zwischen den Mag- netpolen; von Plücker.	108

IX. Fragment einer Theorie des sogenannten Diamagnetismus; von W. Hankel . . . . .	110
X. Callan's neue Volta'sche Batterie. . . . .	128
XI. Der Speckstein von Göpfersgrün; von E. Nauck . . . . .	129
XII. Ueber einige Verbindungen der Phosphorsäure, namentlich der Pyrophosphorsäure; von W. Baer. . . . .	152
XIII. Notiz über phosphorsaures Manganoxydul; von W. Heintz .	174
XIV. Neue Höhenmessungen in Peru . . . . .	176

*(Geschlossen am 26. October 1848.)*

Zweites Stück.

I. Ueber das Gesetz, nach welchem der Magnetismus und Diamagne- tismus von der Temperatur abhängig ist; von Plücker . . . . .	177
II. Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil nicht aus linearen Leitern bestehen; von G. Kirch- hoff . . . . .	189
III. Ueber die Benutzung der Ausdehnung der Drähte durch elektrische Ströme zur Messung der letzteren; von W. Hankel . . . . .	206
IV. Die elektromotorische Kraft ist der elektroskopischen Spannung an den Polen der geöffneten Kette proportional; von R. Kohl- rausch . . . . .	220
V. Ueber die Veränderungen, welche die Höhe des Quecksilbers in Haarröhrchen mit der Temperatur erleidet; von M. L. Franken- heim . . . . .	229
VI. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Th. Andrews (Schluss) . . . . .	244
VII. Untersuchung des Verhaltens von Eisen und Zink gegen die Schwei- felsäure und ihre Verbindungen; von A. d'Heureuse . . . . .	255

	Seite
VIII. Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether; von F. Voegeli . . . . .	282
IX. Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure; von H. Rose . . . . .	319
X. Ueber eine eigenthümliche Structur und ein merkwürdiges Lichtbild im Hirnsande der Zirbeldrüse des Menschen; von C. G. Ehren- berg . . . . .	326
XI. Ueber die Darstellung von Aerostaten aus Collodion; von C. A. Grüel . . . . .	333
XII. Ueber die specifische Wärme des Broms; von Th. Andrews <i>(Geschlossen am 14. November 1848.)</i>	335
<b>Drittes Stück.</b>	
I. Ueber die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderen Me- talle; von J. C. Poggendorff . . . . .	337
II. Weitere Mittheilungen über das Guajakharz; von C. F. Schön- bein . . . . .	351
III. Ueber einige chemische Wirkungen der Kartoffel; von Dem- selben . . . . .	357
IV. Das Ozon als Mittel zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken; von Demselben . . . . .	361
V. Eine Angabe über das freiwillige Erblassen der Manganschrift; von Demselben . . . . .	366
VI. Ueber die Erzeugung des Ozons durch Phosphor in reinem Sauer- stoffgas; von Demselben . . . . .	367
VII. Hat der Phosphor einen Geruch? von Demselben . . . . .	377
VIII. Zur näheren Kenntniß des Ozons; von G. Osann . . . . .	386
IX. Notiz über die Milchsäure des Muskelfleisches; von W. Heintz .	391
X. Ueber die Zusammensetzung des Hisingerits; von C. Rammels- berg . . . . .	398

## VIII

	Seite
XI. Nachträgliche Bemerkungen über das specifische Gewicht des pulv verförmigen Platins; von G. Rose.	403
XII. Ueber das weinsaure Strontian-Antimonoxyd und eine Verbin dung desselben mit salpetersaurer Strontianerde; von Fr. Kessler.	410
XIII. Ueber die verschiedene Zunahme der magnetischen Anziehung und diamagnetischen Abstösung bei zunehmender Kraft des Elek tromagnets; von Plücker.	413
XIV. Ueber die magnetische Circularpolarisation; von A. Bertin.	420
XV. Abrifs einer Reihe Versuche über den Diamagnetismus; von H. C. Oersted.	445
XVI. Bemerkungen über die fixen und die longitudinalen Streifen im Spectrum; von C. Kuhn.	455
XVII. Ueber die ursprüngliche Lagerstätte des chrysolithartigen Obsi dians; von E. F. Glocker.	458
XVIII. Beziehung zwischen dem Elasticitätscoefficienten der Metalle und deren latenter Schmelzwärme. Latente Wärme des Kadmiums und des Silbers; von C. C. Person.	460
XIX. Untersuchungen über thierische Elektricität; von E. du Bois- Reymond.	463

(Geschlossen am 29. November 1848.)

I. Vergleichung der Wasserstände des Rheins; von G. Hagen.	465
II. Ueber die tägliche Bewegung der magnetischen Declination am Aequator und die magnetischen Variationen überhaupt; von A. La mont.	470
III. Ueber die Wärme-Leitfähigkeit der krystallirten Substanzen; von N. de Senarmont. (Zweite Abhandlung, Schluss.)	482
IV. Ueber die latente Wärme der Dämpfe; von Th. Andrews.	501

V. Einige Beobachtungen über die Phyllotaxis, nebst Beschreibung eines Divergenz-Goniometers; von J. Goldmann.	517
VI. Ueber einen Apparat für die subjectiven Farben-Erscheinungen; von C. A. Grüel.	524
VII. Ueber Scheiben zur Darstellung subjectiver Farben; von H. W. Dove.	526

Namenregister über die Bände LXI bis LXXV und den Ergänzungsband II.

(Geschlossen am 31. December 1848.)

---

### Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Andrews, Fig. 1 und 2, S. 35; Fig. 3, 4 und 5, S. 28; Fig. 6, S. 246. — Kohlrausch, Fig. 7, S. 90; Fig. 8, S. 91; Fig. 9, S. 222. — Hankel, Fig. 10 und 11, S. 113; Fig. 12 und 13, S. 115; Fig. 14, S. 119; Fig. 15, S. 120; Fig. 16, S. 126; Fig. 17, S. 121.
- Taf. II. — Nauck, Karte S. 133; Fig. 1, 2 und 3, S. 143; Fig. 4, S. 144.
- Taf. III. — Plücker, Fig. 1, S. 182; Fig. 2, S. 183; Fig. 3 und 4, S. 184; Fig. 5, S. 185; Fig. 6, S. 186. — Hankel, Fig. 7, S. 206; Fig. 8, S. 208. — Andrews, Fig. 9, S. 502; Fig. 10, S. 502; Fig. 11, S. 502. — Goldmann, Fig. 12, S. 523. — Grüel, Fig. 13, S. 525.

### Berichtigungen zum Aufsatz von L. Frankenheim in diesem Bande.

- S. 229 Z. 3 v. o. statt Frankenberg l. Frankenheim  
 S. 229 Z. 17 v. u. statt Heberbarometer l. Heberröhre  
 S. 232 Z. 19 v. o. statt zweiten l. zarten  
 S. 234 Z. 7 v. u. statt wie l. wo  
 S. 235 Z. 5 v. o. statt nun l. nur  
 S. 243 Z. 6 v. o. statt bekannte l. constante  
     11 v. u. statt Modificationen, alte l. Modif. alter  
     6 v. u. statt Tropfen die l. Tropfen der.

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND LXXV.

---

### *I. Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds; von Heinrich Rose.*

**U**nsere Kenntnis von den Eigenschaften der Metalloxyde, welche mehr oder weniger stark basische Eigenschaften zeigen, ist eine weit vollkommnere als die von manchen Oxyden, die man zu den metallischen Säuren rechnet. Viele von diesen verändern oft, ohne eine andere Zusammensetzung anzunehmen, ihr Verhalten gegen Reagentien zum Theil auf eine auffallende Weise, und gehen in sogenannte isomere Zustände über. Dieser Uebergang von einer isomeren Modification in die andere erfolgt oft durch Ursachen, die wir nicht mit Sicherheit anzugeben wissen, und dies ist der Grund, dass die Eigenschaften dieser Metallsäuren und das Verhalten gegen Reagentien von verschiedenen Chemikern sehr verschieden angegeben werden.

Zu diesen metallischen Säuren gehören namentlich die Säuren des Antimons, die Titan-, Tantal-, Pelop- und Niobsäure; ferner auch die Kieselsäure, besonders aber das Zinnoxyd.

Obgleich uns das Zinnoxyd schon seit den ältesten Zeiten bekannt ist, so hat doch zuerst Berzelius auf die beiden isomeren Modificationen desselben aufmerksam gemacht, von denen die eine sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erzeugt, die andere durch Alkalien aus der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser gefällt wird. Sie unterscheiden sich besonders dadurch, dass erstere in einem Ueberschuss von Salpetersäure unlöslich ist, letztere aber sich leicht in derselben in der Kälte auflöst. Berzelius nennt letztere Modification *a* Oxyd, und erstere *b* Oxyd.

Die andern Unterschiede, welche Berzelius von den beiden Oxyden angiebt, bestehen darin, dass sich das *a* Oxyd in Schwefelsäure, auch in verdünnter, auflöst, und aus dieser Auflösung durch Kochen nicht gefällt wird, während das *b* Oxyd nicht von Schwefelsäure aufgelöst wird, auch wenn sie concentrirt ist. Die Modification *a* wird ferner leicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und von einem Ueberschuss der Säure nicht gefällt, sie bleibt auch beim Kochen klar; die Modification *b* hingegen wird beinahe gar nicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, verbindet sich aber damit zu einer in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Verbindung; wenn die Säure abgegossen wird, so löst sich dieselbe in reinem Wasser auf; erhitzt man diese Auflösung zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder.

Nach Berzelius lösen sich beide Modificationen des Zinnoxyds in den Hydraten und Carbonaten der feuerbeständigen Alkalien auf, und wenn sie durch Säuren aus diesen Auflösungen niedergeschlagen werden, so haben sie dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali. Man kann aber die eine Modification in die andere verwandeln, wenn man das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd *b* noch feucht, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergießt, und das Ganze bei gelinder Hitze bis zur Trockniß destillirt. Das Destillat enthält Zinnchlorid, aus welchem das *a* Oxyd darzustellen ist. Andrerseits entsteht aus einer Auflösung von Zinnchlorid, wenn sie lange mit Salpetersäure gekocht wird, das *b* Oxyd.

In neueren Zeiten hat sich besonders Frémy mit dem Zinnoxyde beschäftigt. Er ändert, wie dies auch schon Berzelius vorgeschlagen hat, die Namen von Zinnoxyd in Zinnsäure. Sie haben beide darin gewiss Recht, da das Zinnoxyd bei weitem mehr Anspruch auf den Namen einer Säure machen kann, als z. B. die Titansäure, da diese, obgleich sie sonst mit dem Zinnoxyd Aehnlichkeit hat, mit den Alkalien keine krystallisirte Salze bildet. Auch Frémy unterscheidet die zwei von Berzelius als isomerisch erkannte

**Modificationen des Zinnoxyds, und nennt das durch Salpetersäure erzeugte, Metazinnsäure, und das aus den Lösungen des Zinnchlorids durch Alkalien gefällte hingegen Zinnsäure.**

Nach Frémy unterscheidet sich die Metazinnsäure von der Zinnsäure außer durch ihre Unauflöslichkeit in Salpetersäure vorzüglich durch folgende Eigenschaften: Sie bildet mit dem Kali und Natron Salze, die gelatinös und unkristallisirbar sind, während die löslichen zinnsauren Salze leicht krystallisiren. Sie verbindet sich zwar mit der Chlorwasserstoffsäure, giebt aber mit ihr keine Verbindung, welche die Eigenschaften des Zinnchlorids zeigt, während sich die Zinnsäure leicht in Chlorwasserstoffsäure löst und wieder Zinnchlorid bilden kann. Sie unterscheidet sich ferner von der Zinnsäure durch einen andern Wassergehalt, so wie auch die Verbindungen beider Säuren mit Alkalien eine verschiedene Zusammensetzung und einen andern Wassergehalt zeigen. Frémy vergleicht daher die beiden Modificationen der Zinnsäure mit den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, welche sich durch einen verschiedenen Wassergehalt und durch eine verschiedene Sättigungscapacität unterscheiden.

Schon seit längerer Zeit habe ich mich mit dem Verhalten des Zinnoxyds gegen Reagentien beschäftigt. Ich habe dabei Erscheinungen wahrgenommen, die meine eignen Ansichten, welche ich aus den Resultaten eigner früherer Versuche gezogen hatte, ganz veränderten. In jedem Falle ist der schwierige Gegenstand von der Art, dass, wie ich gern zugeben will, wahrscheinlich die Arbeiten andrer Chemiker in Zukunft zu noch andern Vorstellungen führen können.

Ich habe vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht <sup>1)</sup>), dass die Titansäure, die hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung und hinsichtlich mehrerer Eigenschaften mit dem Zinnoxyde Aehnlichkeit hat, vor dem Glühen in zwei deutlich verschiedenen Modificationen erscheinen kann. In dem einen Zustand erhält man sie, wenn man sie aus ei-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annal. Bd. 47, S. 409.

ner klaren sauren Auflösung in der Kälte durch Ammoniak fällt; in diesem ist sie, selbst nach einem vorsichtigen Trocknen, vollständig in Säuren löslich. Die zweite Modification wird erzeugt, wenn man eine Auflösung von Titansäure, statt sie durch ein Alkali zu fällen, bis zum Kochen erhitzt und längere Zeit im Kochen erhält. In diesem zweiten Zustande unterscheidet sie sich wenig von der geglühten Säure. Sie ist dann in Säuren, außer in concentrirter Schwefelsäure, fast unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich. Dass sie durchs Glühen wenigstens keine bedeutende Veränderung erleidet, ergiebt sich schon daraus, dass sie während desselben keine Lichtentwicklung zeigt; die durch Ammoniak gefällte, in Säuren lösliche Titansäure hingegen zeigt beim Glühen eine bedeutende Lichtentwicklung, wird dann in Säuren unlöslich, und also in die zweite Modification verwandelt.

Diese beiden Modificationen der Titansäure haben aber mit den beiden von Berzelius zuerst beobachteten isomeren Zuständen des Zinnoxyds keine Aehnlichkeit. Denn letztere sind leicht in Chlorwasserstoffsaure löslich, obgleich die Auflösung beider unter verschiedenen Umständen erfolgt.

Von den beiden Modificationen des Zinnoxyds entsteht bekanntlich die eine, wenn man metallisches Zinn mit Salpetersäure behandelt, die andere, wenn man Zinnochlorid in Wasser auflöst und die Auflösung mit Ammoniak fällt. Man darf den Niederschlag nicht zu lange aussüpfen, weil er sich sonst, wenn das ammoniakalische Salz ausgewaschen ist, in dem Auflösungswasser auflösen kann, besonders wenn dasselbe freies Ammoniak enthält. In einer Chlorammonium-haltigen Auflösung ist die Fällung unlöslich.

Um das *a*Oxyd zu erhalten, kann man statt des flüchtigen Zinnochlorids sich auch einer Auflösung des krystallisierten Zinnochloridhydrats bedienen, welche man erhält, wenn man durch eine Auflösung von Zinnochlorür Chlorgas leitet. Da ich aus einigen Versuchen schliessen musste, dass die auf diese Weise erhaltenen Krystalle vielleicht eine Verbindung von Zinnochlorid mit Chlorwasserstoff wären, in-

dem ich das Zinnchlorür, um es in einer klaren Auflösung zu erhalten, vor der Behandlung mit Chlorgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hatte, so habe ich schon vor längerer Zeit diese Krystalle analysirt. Aus der Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelzinn gefällt, das durchs Glühen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt wurde. Durch eine Kupferoxydauflösung wurde der aufgelöste Schwefelwasserstoff entfernt und die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber bestimmt. Aus 5,904 Grm. der Krystalle erhielt ich 2,516 Grm. Zinnoxyd und 9,515 Grm. Chlorsilber. Die Verbindung bestand also im Hundert aus

**33,50 Zinn**

**39,74 Chlor**

**26,76 Wasser**

**10,000.**

Das Verhältniss des Zinns zum Chlor ist ganz das, wie es im Zinnchlorid enthalten ist; es ist also letzteres in den Krystallen nicht mit Chlorwasserstoff verbunden. Eine Verbindung, welche nach der Formel  $\text{Sn Cl}^2 + 5 \text{H}$  zusammengesetzt ist, besteht der Berechnung nach im Hundert aus

**33,68 Zinn**

**40,55 Chlor**

**25,77 Wasser**

**10,000.**

Der von mir gefundene etwas geringere Chlorgehalt röhrt davon her, dass, wenn nach Abscheidung des Schwefelzins der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch eine Kupferoxydauflösung entfernt wird, die geringe Menge des erhaltenen Schwefelkupfers stets etwas Chlor enthält.

Das Resultat der Analyse dieser Verbindung, die auch als  $\text{Sn} + 2 \text{ClH} + 3 \text{H}$  betrachtet werden kann, stimmt ganz mit dem überein, das Hr. Lewy bei der Untersuchung der Krystalle erhalten hat, die auf eine andere Weise, nämlich durch Vermischung des flüchtigen Zinnchlorids mit Wasser, entstanden waren<sup>1)</sup>.

Einer der größten und auffallendsten Unterschiede der

1) *Ann. de Chim. et de Phys.* III<sup>te</sup> Reihe, Bd. XVI, S. 303.

beiden Modificationen des Zinnoxyds, welche ich nach Berzelius *a* und *b* Zinnoxyd nennen will, ist die gänzliche Unlöslichkeit der Modification *b* in Salpetersäure, wenn dieselbe durch Oxydation von metallischem Zinn vermittelst dieser Säure erhalten worden ist, während die Modification *a* sich mit Leichtigkeit in einem Uebermaafse derselben auflöst. Auch gegen Chlorwasserstoffsäure ist das Verhalten beider verschieden, doch nicht so auffallend wie gegen Salpetersäure. Das *a* Zinnoxyd löst sich in der Kälte in einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure auf, auch wenn sie concentrirt ist, und die Auflösung des Zinnochlorids wird durchs Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure nicht getrübt. Die Modification *b* löst sich, wie dies bekannt und schon von Berzelius hervorgehoben ist, nicht in dieser Säure auf, auch wenn sie damit erhitzt wird. Fügt man aber darauf Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine klare Auflösung. Um diese aber immer zu erhalten, ist es nöthig, dass das Oxyd mit der Säure vor dem Zusatz des Wassers erhitzt worden ist.

Jede Auflösung von Zinnoxyd in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, sie mag die Modification *a* oder *b* enthalten, wird, wenn sie mit einer gehörigen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durchs Kochen gefällt und Zinnoxyd abgeschieden. Da in den Auflösungen in Säuren das Zinnoxyd als Base enthalten ist, so lässt sich eigentlich dieser Erfolg voraussehen, da offenbar das Zinnoxyd zu den allerschwächsten Basen gehört. Auch scheidet das Wasser das Zinnoxyd durchs Kochen so vollständig aus seiner Lösung, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Zinnoxyd mehr zu entdecken ist. Je weniger freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten und mit je mehr Wasser sie verdünnt worden ist, um so schneller geschieht die Ausscheidung durchs Kochen. Daher erfolgt sie leicht aus der Auflösung des Zinnochlorids und des Zinnochloridhydrats. Die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure enthält gewöhnlich viel freie Säure, aber auch in ihr, auch bei einem ziemlich bedeutenden Ueberschufs von Säure, wird durchs

Kochen und bei Erneurung des verdampften Wassers endlich alles Zinnoxyd gefällt. Es scheint sogar, dass unter gleichen Umständen das Zinnoxyd *b* früher aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung gefällt wird, als das Oxyd *a*.

Auch wenn man das Oxyd *a*, mag es nun durch Kochen oder durch Ammoniak aus der Chloridauflösung gefällt worden seyn, in Salpetersäure auflöst, so wird aus dieser Auflösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, durchs Kochen das Zinnoxyd gefällt.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds haben, wenn sie durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, ein völlig gleiches Ansehen, so dass sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Sie sind voluminös. Dessen ungeachtet haben sie ihren verschiedenen isomerischen Charakter behalten. Sie lösen sich beide unter denselben Umständen wie früher in Chlorwasserstoffsäure auf; das Oxyd *a* sogleich, das Oxyd *b* durchs Erhitzen und nachheriges Zusetzen von Wasser.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich die beiden Modificationen des Zinnoxyds, wenn sie durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, wesentlich von der aus ihren Auflösungen durchs Kochen gefallten Titansäure, die dadurch in den Säuren fast unlöslich geworden ist.

In den Auflösungen der beiden Zinnoxyde *a* und *b* in Chlorwasserstoffsäure werden durch Ammoniak voluminöse Niederschläge von gleichem äussern Ansehen erzeugt. Aber auch die Ähnlichkeit dieser Fällungen ist, wie dies bei den durchs Kochen erfolgten Niederschlägen der Fall ist, nur eine scheinbare, denn die beiden Modificationen des Zinnoxyds haben sich in ihren Eigenschaften nicht verändert, und das durch Ammoniak gefallte Oxyd *b* löst sich nur dann erst in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist.

Es giebt mehrere Reagentien, durch welche man die beiden Arten des Zinnoxyds in ihren chlorwasserstoffsäuren Auflösungen unterscheiden kann.

In den Auflösungen des Zinnchlorids und des Zinnchlo-

ridhydrats erfolgen keine Niederschläge durch verdünnte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Arseniksäure, auch wenn man die Auflösungen lange damit stehen lässt. Mit Phosphorsäure (die mit Silberoxyd das dreibasische gelbe Salz giebt) versetzt, zeigt die Auflösung im Anfange keine Veränderung, doch nach mehreren Tagen erstarrt sie damit zu einer vollkommenen farblosen Gallerte. Nur mit einer Auflösung von arsenichter Säure in Wasser wird, aber erst nach langer Zeit, eine bedeutende Fällung erzeugt.

Ganz anders verhält sich die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dass, wenn sie auch mit einer ziemlichen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, verdünnte Schwefelsäure in ihr einen starken Niederschlag hervorbringt. Selbst wenn nur Spuren des Oxyds *a* aufgelöst waren, so werden diese durch eine Trübung vermittelst Schwefelsäure angezeigt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird die Fällung mit Wasser, besonders mit warmem, gewaschen, so kann aus derselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Dieses giebt auch Frémy an, der indessen diese Verbindung sowohl durch das *b* Oxyd als auch durch das *a* Oxyd entstehen lässt.

Wenn das schwefelsaure Zinnoxyd *b* durch Waschen mit Wasser zersetzt worden ist, so bleibt das Oxyd *b* unverändert mit seinen Eigenschaften zurück. Es löst sich nur in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist. Die Auflösung giebt dann von Neuem einen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure.

Durch Schwefelsäure kann man aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* die ganze Menge desselben vollständig fällen. Es ist nicht nöthig, den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure auszuwaschen, wenn man ihn seiner Quantität nach bestimmen will.

Wird das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit Chlorwasser-

stoffsaure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, so löst es sich auf, weil der Ueberschuss der Schwefelsäure fehlt, in welchem es unlöslich ist. Aber in dieser Auflösung entsteht von selbst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Wenn daher die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* einen zu bedeutenden Ueberschuss von Chlorwasserstoffsaure enthält, so kann aus ihr durch Schwefelsäure keine Fällung entstehen.

Auch selbst mit Salpetersäure erhitzt, ist das schwefelsaure Oxyd *b* in Wasser auflöslich; nach einiger Zeit aber entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag.

So sehr sich indessen durch dieses Verhalten gegen Schwefelsäure die Oxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung unterscheiden, so muß ich doch bemerken, daß, wenn Zinnchlorid mit einer ganz außerordentlich großen Menge von Wasser verdünnt worden ist, verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag auch in dieser Auflösung hervorbringt. Es gehört aber dazu eine so große Menge von Wasser, wie man sie bei Untersuchungen gewöhnlich nicht anwendet; dann aber kann man das Zinnoxyd selbst vollständig aus der Auflösung fällen. Setzt man zum Niederschlage Chlorwasserstoffsaure, so löst er sich darin sogleich auf. In dieser Auflösung wird durch Schwefelsäure keine Fällung erzeugt, wohl aber, da immer Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsauren Auflösung enthalten ist, durch eine Auflösung des Zinnoxyds *b*.

In dem Niederschlage, der in der Chloridauflösung, wenn sie mit einer außerordentlichen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durch Schwefelsäure entsteht, ist also das Oxyd als Modification *a* enthalten.

Ich habe viele Versuche angestellt, um vermittelst der verdünnten Schwefelsäure die beiden Zinnoxyde *a* und *b* in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung quantitativ von einander zu trennen. Ich habe indessen keine genauen Resultate erhalten. Anfangs mußten die Untersuchungen aus der Ursach missglücken, weil ich die Eigenschaft des Oxyds *a* noch nicht kannte, aus einer äußerst verdünnten Auflösung

auch schon durch Schwefelsäure gefällt zu werden. Aber als ich später concentrirtere Auflösungen nahm, so fand ich, dass, wenn ich sie mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt hatte, die abfiltrirten Flüssigkeiten sich von Neuem trübten. Sie mussten wohl sechs bis acht Mal filtrirt werden, bis sie nicht mehr von selbst trübe wurden. Wurde aber darauf das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschen, so ging das Waschwasser milchicht durchs Filtrum.

Deshalb erhält man nach diesen Analysen von dem Oxyde *b* mehr, als man angewandt hat. — Es wurden 1,309 Grm. metallisches Zinn in das Oxyd *b* verwandelt, dasselbe ausgewaschen, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, wodurch eine klare Auflösung entstand, die mit einer Auflösung von 0,809 Grm. Zinnchloridhydrat und darauf mit Schwefelsäure vermischt wurde. Nachdem das schwefelsaure Oxyd *b* zu wiederholten Malen mit einem Zusatz von sehr kleinen Mengen von kohlensaurem Ammoniak geglättet worden war, wog es 1,775 Grm., die 1,395 Grm. metallischen Zinns entsprechen. — Ich lasse es unentschieden, ob der Ueberschuss allein davon herrührt, dass das schwefelsaure Oxyd nicht ausgewaschen werden konnte, oder von einer Umwandlung einer gewissen Menge des Oxyds *a* in das Oxyd *b*.

Gegen andere Säuren verhalten sich die Auflösungen beider Oxyde nicht so verschieden, wie gegen Schwefelsäure. Wenn aber die Auflösung des *b* Oxyds in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so giebt sie mit Chlorwasserstoffsäure einen starken Niederschlag, während die gewöhnliche Auflösung des Oxyds *b*, die immer viel freie Säure enthält, keine Fällung mit Chlorwasserstoffsäure geben kann. Aber eine solche Auflösung des Oxyds *b* in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure ist nicht immer zu erhalten, und ich verdanke sie nur, wie dies weiter unten wird angeführt werden, dem Zufall. Der in der selben durch Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag löst sich, wenn man die Säure abgegossen hat, leicht in hinzugefügtem Wasser auf. — Dieses Verhalten ließ sich

voraussehen, wenn man das Verhalten des Oxyds *b*, welches man durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, gegen Chlorwasserstoffsäure damit vergleicht. Es ist schon oben erwähnt worden, dass es nicht in einem Ueberschuss derselben auflöslich ist, auch nicht durchs Kochen, dass es aber eine klare Auflösung giebt, wenn man nach dem Erhitzen eine gehörige Menge von Wasser hinzufügt.

Eine solche chlorwasserstoffsäure Auflösung des Oxyds *b*, wie ich sie erwähnt habe, giebt auch einen wiewohl gerin-  
gen Niederschlag durch ein Zusetzen von Salpetersäure, doch erscheint dieser nicht sogleich, sondern erst nach sehr lan-  
ger Zeit; durch hinzufügtes Wasser löst er sich wieder auf.  
— Hat man aber das Oxyd *b* aus irgend einer chlorwas-  
serstoffsäuren Auflösung durchs Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd, nachdem die Chlorwasser-  
stoffsäure entfernt worden ist, auch im feuchten, frisch ge-  
fällten Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die  
durchs Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Nieder-  
schläge des Oxyds *a* in Salpetersäure löslich sind. — Es  
ist also im obigen Falle die Gegenwart der Chlorwasser-  
stoffsäure, obgleich sie in keinem Ueberschuss vorhanden  
ist, die Ursach des nur geringen Niederschlags durch Sal-  
petersäure in der Auflösung des Oxyds *b*.

Die erwähnte Auflösung des Oxyds *b* in möglichst we-  
nig Chlorwasserstoffsäure giebt keinen Niederschlag mit Phos-  
phorsäure (welche einen gelben Niederschlag mit Silberoxyd-  
salzen giebt). Eben so wenig erfolgen durch Zusetzen von Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Essigsäure Fällungen. Auch Arseniksäure erzeugt im Anfang keine Veränderung, aber nach 12 Stunden entsteht ein starker weisser Niederschlag durch dieselbe. Auch durch eine wäss-  
rige Auflösung von arsenichter Säure wird eine starke Fäl-  
lung hervorgebracht. Eben so erzeugt Oxalsäure, zwar nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, einen starken Nie-  
derschlag, der aber nach Abgiebung der Flüssigkeit im blo-  
ßen Wasser auflöslich ist.

Die gewöhnliche chlorwasserstoffsäure Auflösung des

Oxyds *b*, wenn man dasselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, zeichnet sich außer durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Schwefelsäure durch mehrere andere Reactionen von der Auflösung des Oxyds *a* in Chlorwasserstoffsäure aus.

Setzt man zu letzterer Weinstinsäure in hinreichender Menge und darauf einen Ueberschuss von Ammoniak, so wird dadurch das Zinnoxyd nicht gefällt. — Wird hingegen Weinstinsäure zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* hinzugefügt, so hat die Gegenwart dieser Säure keinen Einfluss auf die Fällung des Oxyds vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak.

Wird zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *a* ein Ueberschuss von salpetersaurer Silberoxydauflösung gesetzt, so löst sich der entstandene starke weiße Niederschlag vollständig in einem Ueberschuss von Ammoniak auf. — Wird hingegen die chlorwasserstoffsaurer Auflösung des Oxyds *b* eben so behandelt, so löst Ammoniak nur das Chlorsilber auf, und scheidet das Zinnoxyd *b* ungelöst ab.

Es ist hierbei zu bemerken, dass, wenn die gänzliche Auflösung des *a* zinnsauren Silberoxyds in Ammoniak erfolgen soll, man einen bedeutenden Ueberschuss der Silberoxydauflösung hinzugefügt haben muss. Enthält die Auflösung des Zinnoxyds *a* eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, so wird zuerst bloß Chlorsilber gefällt, und ist nicht hinreichend Silberoxyd vorhanden gewesen, so kann Ammoniak nach der Auflösung des Chlorsilbers das Zinnoxyd *a* abscheiden.

Galläpfelaufguss gibt in der Auflösung des Oxyds *a* keinen Niederschlag; wohl aber in der des Oxyds *b* einen weisslich gelben, der indessen nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden entsteht.

Es gibt indessen Uebergänge des Oxyds *a* in *b*, und man findet daher bisweilen Auflösungen des Oxyds *b*, die nicht mit allen von den erwähnten Reagentien Niederschläge geben. So kann man häufig ein Zinnoxyd erhalten, dessen

chlorwasserstoffsäure Auflösung durch Schwefelsäure oft gar nicht getrübt wird, bisweilen nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, die aber nach Zusetzen von Weinstinsäure und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag fallen lässt. Es kann dies aber auch häufig darin seinen Grund haben, dass oft durch die Gegenwart einer zu großen Menge von Chlorwasserstoffsäure die Fällung durch Schwefelsäure verhindert wird.

Beide Modificationen des Zinnoxyds sind in Auflösungen von Kali- und Natronhydrat auflöslich. Aber in den Auflösungen sind beide, wenigstens wenn sie nicht lange gestanden haben, in ihrem unveränderten Zustand enthalten.

Versetzt man eine wässrige Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids oder des krystallisierten Chloridhydrats mit einer Kalhydratauflösung, so dass die anfangs entstandene Fällung sich in einem Ueberschus des Fällungsmittels aufgelöst hat, fügt darauf zur Lösung einen Ueberschus von Chlorwasserstoffsäure, in welchem sich das zuerst sich ausscheidende Zinnoxyd leicht auflöst, so entsteht in der Auflösung kein Niederschlag weder durch Schwefelsäure, noch durch Weinstinsäure und Ammoniak, auch nicht durch Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch endlich nicht durch Galläpfelaufguss.

Fällt man hingegen eine Auflösung des Zinnoxyds *b* mit Ammoniak, und löst nach einem Auswaschen die Fällung in Kalhydratauflösung; oder löst man das durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhaltene Oxyd unmittelbar in Kalilösung durchs Erhitzen auf, so erhält man nach einer Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch alle diese eben angeführten Reagentien Niederschläge. Oft indessen bekommt man nur durch Weinstinsäure und Ammoniak, nicht aber durch Schwefelsäure, Fällungen.

Es ist hierbei zu bemerken, dass, wenn zu einer Auflösung des Oxyds *a* in Kalilösung unmittelbar Schwefelsäure bis zur Uebersättigung gesetzt wird, man eine Fällung erhält, die man nicht bekommt, wenn man vorher das zinnsaure Kali mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt hat. Jener

Niederschlag ist aber nicht zu verwechseln mit dem, den das *b* Oxyd in seiner chlorwasserstoffsäuren Auflösung mit Schwefelsäure giebt. Jener löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure und auch schon in mehr hinzugesetzter Schwefelsäure.

Versetzt man eine Zinnchlorid- oder Chloridhydratauflösung nach und nach mit einer Lösung von Kalihydrat, so bekommt man zuerst einen Niederschlag von Zinnoxyd, wenn die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Durch mehr Kalilösung, wenn eine alkalische Reaction der Flüssigkeit eingetreten ist, wird der Niederschlag des Oxyds vollständig aufgelöst. Durch noch mehr hinzugefügtes Kali aber entsteht wiederum eine Fällung, die um so stärker ist, je mehr man vom Fällungsmittel hinzugefügt hat. Aber diese Fällung löst sich leicht auf, wenn eine hinreichende Menge von Wasser hinzugefügt wird, besonders wenn vorher die alkalische Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen worden ist.

Wird eine Zinnchlorid- oder Chloridhydratauflösung mit Kalihydratauflösung versetzt, so daß der zuerst entstandene Niederschlag aufgelöst worden ist, so bringt Alkohol gewöhnlich keine Fällung hervor. Das zinnsaure Kali löst sich mit dem überschüssigen Kali und dem Chlorkalium in Alkohol auf.

Wird hingegen eine Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure mit Kalihydratauflösung so lange versetzt, bis eine Auflösung erfolgt, die indessen gewöhnlich opalisirend aussieht, so wird durch Alkohol eine starke voluminöse Ausscheidung des zinnsauren Kalisalzes bewirkt. Man kann auch unmittelbar das durch Ammoniak gefällte Oxyd *b* in Kalilösung auflösen, zu der Auflösung Alkohol setzen und die Fällung mit Alkohol aussüpfen, wodurch das überschüssige Kali weggenommen wird. Löst man die mit Alkohol gewaschene Fällung in Wasser auf, so trübt die Auflösung sich nicht durchs Erhitzen, gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte, die durchs Erwärmen flüssig wird, nach dem Erkalten aber wieder ge-

steht. — Dampft man die Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ab, so erhält man eine unkristallinische spröde Masse, die dem Gummi arabicum ähnelt und sich im Wasser vollkommen wieder auflöst.

In einer solchen Auflösung des *b* zinnsauren Kalis in Wasser wird durch mehr hinzugefügte Kalhydratlösung ein Niederschlag hervorgebracht, der aber durch hinzugefügtes Wasser vollständig verschwindet. Durch Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaurem Kali und anderen auflöslichen Salzen erhält man starke Niederschläge, und es kann dadurch die ganze Menge des Zinnoxyds aus der Auflösung gefällt werden. Werden aber die Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so löst sich viel von denselben auf.

Hr. Weber hat dieses zinnsaure Kali analysirt. Er fand, dass das unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Salz durchs Trocknen bei 100° C. 2,77 Proc. Wasser verliert. Das getrocknete Salz decrepitierte äußerst heftig, als es mit Wasser übergossen wurde. Es löste sich nicht darin auf, wohl aber durch Chlorwasserstoffsaure beim Erwärmen. Die Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schmelz-Zinn in Zinnoxyd verwandelt, und das Kali als Chlorkalium bestimmt. Es wurden erhalten:

	Sauerstoff.
87,34 Zinnoxyd	18,67
8,02 Kali	1,35
4,64 Wasser	4,11
<hr/>	
100,00	

Der Sauerstoffgehalt des Zinnoxyds ist 14 Mal grösser als der der Kalis, so dass das Salz nach der Formel  $K + 7Sn + 3H$  zusammengesetzt zu seyn scheint, nach welcher Berechnung es im Hundert besteht aus:

87,60 Zinnoxyd	
7,89 Kali	
4,51 Wasser	
<hr/>	
100,00	

Aus einer andern Menge des bei 100° getrockneten Salzes wurde der Kaligehalt durch Glühen mit Chlorammonium bestimmt; es wurden 8,09 Proc. erhalten.

Bei diesen Analysen sind im trocknen Salz 8,41 Th. Kali gegen 91,59 Th. Zinnoxyd enthalten. Frémy giebt in dem neutralen metazinnsauren Kali auf 15,00 Th. Kali 75,1 Th. Zinnoxyd an, im sauren aber auf 8,7 Th. Kali 82,6 Tb. Zinnoxyd. Mit letzterer Zusammensetzung kommt, wenn auch nicht vollkommen, die überein, welche Hr. Weber gefunden hat. Bei Salzen indessen, welche nicht krystallisiren, ist es schwer, sie immer von gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Das untersuchte Salz hatte die Eigenschaft, durch schwaches Glühen unlöslich zu werden und Kali abzuscheiden, das durch Wasser ausgezogen werden kann, eine Eigenschaft, worauf auch schon Frémy aufmerksam gemacht hat.

Wird Zinnoxyd, auch wenn es vorher gegliüht worden ist, im Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so kann man aus der filtrirten Auflösung, wenn sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft wird, Krystalle von zinnsaurem Kali erhalten. Diese enthalten das Oxyd *a*. Es ist schwer, sie auf die angeführte Weise frei von krystallisitem wasserhaltigen kohlensauren Kali zu erhalten. Die Auflösung derselben giebt keine Niederschläge mit Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaurem Kali, besonders wenn die Auflösung noch etwas freies Kali enthält, sonst entstehen dadurch aber geringe Trübungen. Auch Chlorammonium giebt anfangs keine Fällung, wohl aber bildet sich nach einiger Zeit dadurch eine starke Fällung. Durch Uebersättigung mit Säuren, auch mit Schwefelsäure, entsteht in ihnen keine Trübung.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Zinnchloridauflösung unter Brausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaaf des Fällungsmittels auflöst. In dieser Auflösung werden durch verdünnte Säuren Fällungen des Zinnoxyds *a* hervorgebracht, die sich aber durch eine gröfsere

Menge

Menge der hinzugesetzten Säuren wieder vollständig auflösen. — Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt ebenfalls unter Brausen einen starken Niederschlag in der Chloridauflösung, der sich indessen in mehr hinzugesetztem Fällungsmittel nicht vollständig auflöst. Die trübe Auflösung wird indessen vollständig durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure klar.

In der chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Oxyds *b* geben Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron starke voluminöse Niederschläge, die in mehr hinzugefügtem Fällungsmittel nicht auflöslich sind. In den abfiltrirten Flüssigkeiten ist kein Zinnoxyd enthalten. Werden die Niederschläge aber mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf, und das Waschwasser trübt die durchfiltrirten Flüssigkeiten.

Aus den Auflösungen des Zinnchlorids wird unter Brausen durch kohlensaure Baryerde und Kalkerde die ganze Menge des Zinnoxyds schon in der Kälte gefällt. Dasselbe geschieht aber ebenfalls in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Oxyds *b*.

Das Oxyd *a* kann in seinen Auflösungen in das Oxyd *b* umgewandelt werden. Die unmittelbare Umwandlung des Oxyds *b* in das Oxyd *a* hingegen habe ich wenigstens in Auflösungen nicht bewirken können. Sie kann nur durchs Schmelzen mit Kalihydrat geschehen.

Die Umwandlung des Oxyds *a* in das Oxyd *b* näher zu verfolgen, ist von großem Interesse. Die Untersuchung über diese Umwandlung ist die erste Veranlassung zu den Versuchen gewesen, welche in dieser Abhandlung beschrieben sind.

Ich hatte seit langer Zeit mehrere Auflösungen des flüchtigen Chlorids in Wasser in wohl verschlossenen Flaschen zu anderen Zwecken aufbewahrt. Als ich, nachdem sie sechs Jahre gestanden hatten, die Eigenschaften derselben zufällig mit einer frisch bereiteten Auflösung des Zinnchlorhydrats verglich, fand ich zwischen beiden ein vollkommen

verschiedenes Verhalten gegen Reagentien. Namentlich gab erstere Auflösung einen starken Niederschlag mit Schwefelsäure, letztere hingegen nicht.

Da ich mit diesen Versuchen meine Untersuchungen über die Zinnoxyde anfing, so entstand durch dieses verschiedene Verhalten bei mir anfangs eine ganz falsche Ansicht über die Natur der beiden Modificationen des Zinnoxyds. Ich musste die Auflösung des krystallisirten Chloridhydrats für etwas anderes halten als für eine Auflösung des flüchtigen Chlorids. Erst später, als ich eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids mit der des Chloridhydrats, die sich ganz gleich verhielten, verglich, sah ich meinen Irrthum ein.

In einer Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser verwandelt sich durch die Länge der Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft das Oxyd *a* in die Modification *b*, ohne dass die Auflösung ihre Klarheit verliert. Nur in einigen wenigen Fällen hatte sich Zinnoxyd ausgeschieden, wahrscheinlich in solchen Auflösungen, in welchen das Chlorid mit einer zu grossen Menge von Wasser verdünnt worden war. Ueberhaupt hat das Oxyd *b* eine Neigung, sich aus seinen Auflösungen früher durch bloßes langes Stehen auszuscheiden, namentlich wenn es in sehr verdünnten Auflösungen enthalten ist.

Zu der Umwandlung des Zinnchlorids bei der gewöhnlichen Temperatur gehört eine lange Reihe von Jahren. Denn wenigstens zwei Jahre sind dazu nicht hinreichend; seit so langer Zeit bewahre ich eine Auflösung des flüchtigen Chlorids in Wasser auf, ohne dass sich das Zinnoxyd in derselben vollständig in die Modification *b* verwandelt hat.

Auch wenn die Auflösung des krystallisirten Zinnchloridhydrats eine Reihe von Jahren aufbewahrt worden ist, so geht in derselben bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung vor, wie in der Auflösung des flüchtigen Chlorids. Es war dies zu erwarten, da die beiden Auflösungen des flüchtigen Chlorids und des Chloridhydrats sich in nichts

unterscheiden; ich habe indessen auch Gelegenheit gehabt, mich von dieser Thatsache zu überzeugen, da ich eine Auflösung des Hydrats ebenfalls seit langen Jahren aufbewahrt hatte.

Beide Auflösungen zeigten vollkommen mit allen Reagentien, namentlich mit Schwefelsäure, Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaurer Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch mit Galläpfelaufguss die Erscheinungen einer chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Oxyds *b*; nur in einem Punkte unterschieden sie sich von derselben. Sie enthielten nämlich die geringste Menge von Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des Oxyds *b*. Wenn man dasselbe durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so muss man dazu grössere Mengen der Säure anwenden, und es ist nicht gut möglich, eine Auflösung des Oxyds *b* mit so wenig Chlorwasserstoffsäure zu bereiten, wie sie in einer Auflösung von Zinnchlorid enthalten ist, die viele Jahre alt geworden ist. Eine solche Auflösung zeigt deshalb Eigenschaften, die eine andere Auflösung des Oxyds *b* nicht haben kann. Sie giebt, wie ich das oben S. 10 erwähnt habe, Fällungen mit Chlorwasserstoffsäure, und selbst mit Salpetersäure, die in einer andern Auflösung des Oxyds *b* nicht hervorgebracht werden können.

Die Umwandlung des Zinnoxyds *a* in einer Auflösung des Zinnchlorids in das Oxyd *b* kann aber in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats bis zum Kochen, so wird das Zinnoxyd gefällt. Das gefallte Oxyd ist, wie dies schon oben erwähnt wurde, das Oxyd *a*, denn es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt eine Auflösung, welche durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so hindert man die Ausfällung des Oxyds durchs Kochen. Man muss, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und unter Er-

neuerung des verdampften Wassers einige Stunden oder so lange kochen, bis endlich eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt wird. Dann zeigen auch die übrigen Reagentien, namentlich Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaure Silberoxydaflösung und Ammoniak, so wie auch Galläpfelauflauf, die Gegenwart des Oxyds *b* an.

Wenn man eine Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats mit Salpetersäure versetzt und so lange und anhaltend kocht, so scheidet sich endlich das Zinn als *b* Oxyd ab. Aber diese Ausscheidung erfolgt erst, wenn die Chlorwasserstoffsäure fast gänzlich verjagt worden ist, und ist mit Verlust an Zinn verbunden.

Nach Frémy geht das Oxyd *a* durch Trocknen in das Oxyd *b* über. Lufitrocken löst sich das Oxyd *a* noch leicht und vollkommen in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung zeigt die Eigenschaften der Auflösung des Oxyds *a*; wenigstens giebt Schwefelsäure in ihr keinen Niederschlag; auch nicht eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak. Bis 50° C. erhitzt, ist das Zinnoxyd noch eben so auflöslich; einer Temperatur von 80° C. lange ausgesetzt, wird es schwerlöslich in Chlorwasserstoffsäure; aber nicht nur, wenn es bis 100°, sondern auch bis 130°, 170° und selbst bis 200° C. erhitzt worden ist, bleibt zwar der größte Theil in Chlorwasserstoffsäure ungelöst, ein anderer Theil aber löst sich beim Erhitzen auf, und diese Auflösung giebt mit Schwefelsäure keinen Niederschlag. — Bis zu 170° C. erhitzt, verliert das Oxyd noch an Gewicht; darüber erhitzt aber nicht mehr. Indessen auch das Oxyd *b* zeigt nach dem Trocknen ähnliche Erscheinungen wie das Oxyd *a*.

Wenn krystallisiertes Zinnchlorür viele Jahre hindurch im festen Zustand beim Zutritt der Luft aufbewahrt worden ist, so hat es sich endlich vollkommen in eine Verbindung von Zinnchlorid mit Zinnoxyd verwandelt. Aber das Zinn ist in der Verbindung als Oxyd *a* enthalten. Löst man das Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, so giebt die

Auflösung einen gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, aber keine Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und den übrigen Reagentien, durch welche das Oxyd *b* erkannt werden kann. — Es ist also die Gegenwart des Wassers nothwendig, um durch die Länge der Zeit die Umwandlung des Oxyds *a* in das Oxyd *b* zu bedingen.

In seiner Auflösung in Kali kann indessen das Oxyd *a* in kürzerer Zeit in das Oxyd *b* verwandelt werden. Wenn eine Chloridaufösung mit so viel Kalihydratlösung versetzt worden war, daß eine klare Auflösung entstanden ist, oder wenn das Oxyd *a*, es mag nun durch Kochen oder durch Ammoniak aus der Chloridaufösung gefällt worden sein, unmittelbar in Kalilösung gelöst wird, so ist in derselben zwar das Oxyd als Oxyd *a* enthalten; wenn die Auflösung aber lange steht, so ist seine Umwandlung in das Oxyd *b* erfolgt, und die Auflösung hat wenigstens die meisten Eigenschaften, wie eine Auflösung des Oxyds *b* in Kalihydratlösung.

Wenn man Zinncchlorür in Kalihydratlösung auflöst, und die filtrirte Auflösung lange der Luft ausgesetzt, so wird nach und nach das Oxydul in Oxyd verwandelt, und übersättigt man einen kleinen Theil der Auflösung mit Chlorwasserstoffwasser, so erhält man in der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen rein gelben Niederschlag. Das Oxyd ist in der Auflösung als die Modification *a*, und alle Reagentien zeigen die Abwesenheit des Oxyds *b* an. Läßt man aber die Auflösung noch länger der Luft ausgesetzt, so wird sie trübe. Wird sie filtrirt, so wird die filtrirte Flüssigkeit wieder von Neuem trübe, und es dauert lange, bis sie nach dem Filtriren klar bleibt. Dann ist aber das Kali vollständig in kohlensaures Kali verwandelt worden, und aus der Flüssigkeit ist alles Zinnoxyd ausgeschieden. Sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weißen Niederschlag, und mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt mit Schwefelwasserstoffsäure keine Spur von Schwefelzinn. Aber das ausgeschiedene Oxyd ist die Modification *b*, die in einer Auflösung von kohlensaurem Kali unauflöslich ist. Anfänglich hat es noch nicht alle Eigenschaften derselben.

Es löst sich leichter in Chlorwasserstoffsäure, als das durch Behandlung des metallischen Zinns mit Salpetersäure erhaltene Oxyd, die Auflösung giebt nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit einen Niederschlag mit Schwefelsäure, aber mit Weinsteinsäure und Ammoniak, so wie auch mit Silberoxydauflösung und Ammoniak versetzt, giebt sie einen Niederschlag. Je länger aber der gallertartige Niederschlag auf dem Filtrum bleibt, desto entschiedener nimmt er noch im feuchten Zustande, und ehe er auf demselben vollkommen trocknet, die Eigenschaften des Oxyds *b* an.

Aufser den beiden Modificationen des Zinnoxyds *a* und *b* muss man deren wohl noch mehrere unterscheiden. Beide Modificationen verhalten sich zwar verschieden gegen Chlorwasserstoffsäure, sind aber beide in derselben vollkommen löslich, und erhalten sich, wie dies schon oben bemerkt worden ist, in dieser Hinsicht verschieden von der durchs Kochen aus ibren Auflösungen gefällten Titansäure. Werden aber die beiden Modificationen des Zinnoxyds geglüht, so werden sie in Chlorwasserstoffsäure fast ganz unlöslich, und durch langes Kochen mit dieser Säure werden nur sehr geringe Spuren des geglühten Oxyds aufgelöst. Selbst der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure widersteht das geglühte Zinnoxyd bartnäckig; durch sehr langes Kochen und Digeriren löst sich nur eine geringe Menge davon auf. Sogar auch durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali kann das geglühte Zinnoxyd nicht auflöslich gemacht werden. Es löst sich während des Schmelzens nicht im Kalisalze auf, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält dies kein Zinnoxyd. — Wird das geglühte Zinnoxyd mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium digerirt, so wird es, auch wenn es im fein gepulverten Zustande, oder nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali angewandt wird, nicht in Schwefelzinn verwandelt. Nur durch Schmelzen mit feuerbeständigen alkalischen Schwefelmetallen geschieht diese Umwandlung, und dann ist die geschmolzene Masse vollkommen im Wasser löslich.

Das geglühte Zinnoxyd, das also die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Zinnsteins hat, muss als eine andere Modification, als die Oxyde *a* und *b* angesehen werden.

Zu derselben Modification, zu welcher das geglühte Zinnoxyd gehört, möchte ich eine andere rechnen, die nämlich, welche durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entsteht. Wird geglühtes Zinnoxyd im fein zerriebenen Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron innig gemengt und im Platiniegel geschmolzen, so wird Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben. Von der geschmolzenen Masse löst sich, außer dem freien kohlensauren Alkali, zinnsaures Alkali im Wasser auf, aber nicht in sehr bedeutender Menge. Wird die Auflösung der Luft ausgesetzt, so trübt sie sich, und nach einigen Tagen ist durch die Kohlensäure der Luft alles Zinnoxyd ausgeschieden. Was sich aber im Wasser aufgelöst hatte, war von der Modification *a*. Das aber, was vom Wasser ungelöst zurück geblieben ist, lässt sich nicht mit Wasser auswaschen; wenn das kohlensaure Alkali fast schon fortgenommen ist, läuft die Flüssigkeit ganz milchig durchs Filtrum, mehr noch als titansaures Alkali unter gleichen Verhältnissen. Chlorwasserstoffsäure löst nur sehr wenig von dem im Wasser Ungelösten auf; was sich aber aufgelöst hat, ist von der Modification *a*. Auch concentrirte Schwefelsäure ist fast ohne Wirkung, und auch Schwefelammonium kann das Ungelöste nicht in Schwefelzinn verwandeln, wohl aber geschieht dies durch eine längere Behandlung mit concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser.

Es ist sehr schwer, sich davon zu überzeugen, ob das Ungelöste wesentlich Alkali enthält und ein sehr saures zinnsaures Salz ist oder nicht. Es ist ganz unmöglich, es von der Auflösung des kohlensauren Alkalis auszuwaschen. Die Milch, welche es mit Wasser bildet, setzt sich auch in langer Zeit nicht ab, so dass man selbst durch Abgießen es nicht reinigen kann. Als dieselbe mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war, wurde durch

lange Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd in Schwefelzinn verwandelt, das sich gut filtriren ließ und durch Glühen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt bei verschiedenen Versuchen ungleiche Mengen von Alkali. Als das Oxyd mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden war, wurden auf diese Weise gegen 98,37 Th. Zinnoxyd, 1,63 Th. Kali erhalten; als aber später Zinnoxyd mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde, fanden sich in der Milch gegen 94,03 Theile Zinnoxyd 5,97 Th. Natron. Aber im letztern Falle war, wie ich mich überzeugt hatte, in der Flüssigkeit noch so viel kohlensaurer Natron, daß sie mit Säuren brauste, so daß ich der Meinung bin, daß das Ungelöste nur aus reinem Zinnoxyd bestand, und zwar von derselben Modification, wie sie im geglühten Zinnoxyd enthalten ist.

Der Proceß, wenn Zinnoxyd mit kohlensaurem Alkali geschmolzen wird, ist in jedem Falle interessant. Die Schmelzung geschah bei sehr erhöhter Temperatur, so daß also alle Kohlensäure, die aus dem kohlensauren Alkali ausgetrieben werden konnte, entwickelt war. Ich habe vor sehr langen Jahren <sup>1)</sup> gezeigt, daß beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Zinnoxyd die entweichende Kohlensäure eben so viel Sauerstoff enthält, wie das angewandte Zinnoxyd; es bildet sich also beim Schmelzen ein zinnsaures Natron, aus gleichen Atomen Alkali und Säure bestehend, wie es nach Frémy's und Mobergs Analysen kristallisiert erhalten werden kann. Aber dieses Salz wird durch die hohe Temperatur wieder in Natron und in Zinnoxyd von der Modification des gegläuteten Oxyds zersetzt. Es ist gewiß merkwürdig, daß dies in einer Masse von überschüssigem kohlensaurem Alkali geschehen kann, aus welcher durch das frei werdende Zinnoxyd neue Mengen von Kohlensäure ausgetrieben werden, und von Neuem zinnsaures Alkali erzeugt werden kann.

Frémy gibt an, daß die Auflösung des durch Salpetersäure erzeugten Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure kein

<sup>1)</sup> Gilbert's Ann. Bd. 73 S. 142.

Zinnchlorid giebt, während das Oxyd *a* mit Chlorwasserstoffsäure leicht Zinnchlorid bildet. Ich konnte dies nicht durch meine Versuche bestätigen. Wurde die chlorwasserstoffsäure Auflösung des *b* Oxyds in einer Retorte abgedampft, so destillirte zuerst Wasser und Chlorwasserstoffsäure über, aber zuletzt verflüchtigte sich flüchtiges wasserfreies Zinnchlorid. Indessen schon das zuerst erhaltene saure Wasser enthält Zinnoxyd; es ist daher bei quantitativen Analysen nicht anzurathen, eine verdünnte chlorwasserstoffsäure Auflösung von Zinnoxyd, es mag als Modification *a* oder *b* darin enthalten sein, durch Abdampfen selbst nicht bei gelinder Temperatur zu concentriren. Man vermeidet diesen Verlust nicht, wenn man zu einer chlorwasserstoffsäuren Auflösung des Zinnoxyds Salpetersäure setzt und abdampft. Geschieht dies in einer Retorte, so findet man in den übergehenden Flüssigkeiten immer Zinn und Chlorwasserstoffsäure, so lange die Flüssigkeit in der Retorte klar oder nur opalisirend erscheint. Erst wenn die Salpetersäure anfängt, sich stark zu verflüchtigen, und sich viel unlösliches Zinnoxyd abscheidet, hört die Verflüchtigung des Zinns auf; dann ist aber auch schon alle Chlorwasserstoffsäure durch Destillation entfernt worden.

Auch durch einen Zusatz von Schwefelsäure kann man nicht die Verflüchtigung des Zinns vermeiden, wenn das Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchloridhydrat Schwefelsäure, so erhält man zwar bei der Destillation zuerst nur Wasser, das durch Chlorwasserstoffsäure sauer ist, und kein Zinn enthält. Später aber findet sich Zinn in der destillirten Flüssigkeit, wenn auch noch keine Schwefelsäure übergegangen ist. Fängt aber diese an, sich zu verflüchtigen, so sind die Dämpfe der Schwefelsäure von wasserfreiem flüchtigem Zinnchlorid begleitet. In der Retorte bleibt schwefelsaures Zinnoxyd, als eine weisse Masse zurück, die sich aber in wenigem Wasser auflöst, wenn dasselbe längere Zeit in Berührung mit derselben gelassen wird. Durch mehr hinzugefügtes Wasser wird aber schwefelsaures Zinnoxyd abge-

schieden. Die Salpetersäure und die Schwefelsäure können also das Zinnchlorid bei Gegenwart von Wasser zersetzen, aber nur zum Theil und erst, wenn die Schwefelsäure zu concentrirt wird, erfolgt keine Zersetzung mehr.

Dies sind im Wesentlichen die Resultate meiner Untersuchungen über die Oxyde des Zinns. Wenn man dieselben vervielfältigt, wird man gewifs noch viele andere Unterschiede zwischen den verschiedenen Modificationen dieses Oxyds finden, die hervorgehoben zu werden verdienen. In jedem Falle ist der Gegenstand von vielem Interesse, denn außer den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure giebt es nur wenige andere Oxyde, die in ihren Auflösungen so verschiedene Eigenschaften zeigen, wie die Modificationen des Zinnoxyds.

Ich bin nicht geneigt, die Verschiedenheiten der beiden Arten des Zinnoxyds von einer verschiedenen Sättigungs-capacität derselben als Säuren herzuleiten, wie man dies bei den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gethan hat. Wenn eine solche Verschiedenheit wirklich statt finden sollte, wie Frém y behauptet, worüber ich indessen keine Versuche angestellt habe, so röhrt diese von dem verschiedenen isomeren Zustand der beiden Oxyde her, und ist eine Folge, nicht die Ursach derselben. Wenn man bedenkt, wie außerordentlich manche metallische Oxyde ihre Dichtigkeiten verändern können, wenn sie verschiedenen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, also noch nach dem Glühen im wasserfreien Zustande verschiedene isomere Modificationen bilden können, so sieht man den Grund nicht ein, weshalb sich ähnliche isomere Zustände nicht auch bei den Oxyden in ihren Verbindungen und Auflösungen im Wasser bilden sollten.

**II. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor;**  
**von Thomas Andrews in Belfast.**

(*Philosoph. Magaz., Ser. III, T. XXXII, p. 321.*<sup>1)</sup>)

**I. Verbindung von Sauerstoff mit permanenten Gasen.**

Die Bestimmung der Wärmemenge, welche bei Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff entwickelt wird, hat zu verschiedenen Zeiten mehre der ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt, namentlich Crawford, Lavoisier, Dalton, Davy und in neueren Zeiten Despretz und Dulong. Die Wärme-Erregung in andern Fällen der Verbindung von Gasen ist von Dalton, Davy und Dulong der Untersuchung unterworfen worden; allein die von den beiden Ersten angewandten Methoden waren so mangelhaft, daß die Resultate verhältnismäßig wenig Werth besitzen.

Lavoisier stellte die Versuche mit seinem Calorimeter an, einem Instrumente, welches in gewissen Fällen, und wenn alle erforderlichen Vorsichtsmafsregeln getroffen sind, genaue Resultate liefern kann, aber gegenwärtig aus einleuchtenden Gründen selten, wenn überhaupt, zu Untersuchungen dieser Art angewandt wird. Von der von Despretz angewandten Methode ist meines Wissens keine ausführliche Beschreibung veröffentlicht worden. Die kurze von Cabart gegebene Notiz<sup>2)</sup> macht uns nur mit der allgemeinen Form des von Dulong angewandten Apparats bekannt. Aus dieser Beschreibung erhellt, daß Dulong's Verfahrensweise ganz verschieden seyn mußte von der bei gegenwärtiger Untersuchung befolgten. Es darf dies beim Vergleichen der Resultate nicht übersehen werden.

<sup>1)</sup> Aus einer der Pariser Akademie im März 1845 übersandten, aber, wie es scheint, von dieser bei Seite gelegten Abhandlung. P.

<sup>2)</sup> Ann. Bd. XLV. S. 461.

Bei den folgenden Versuchen wurden die Gasgemenge, bereitet in derselben Weise wie zu den gewöhnlichen eu- diometrischen Versuchen, in ein Kupfergefäß gebracht (Taf. I. Fig. 3 und 4), welches etwa 380 Kubikcentimeter fasste. Ein Gefäß aus dünnem Kupferblech widersteht der Explosivkraft dieser Menge, selbst eines Gemisches von ölbildendem Gase und Sauerstoff. Es war, wie aus der Figur ersichtlich, verschlossen durch eine Schraube, deren Kopf eine konische, nach außen verengte Oeffnung hat, um einen sehr dicht schlissenden Kork aufzunehmen. Durch diesen Kork geht ein Silberdraht *aa* und ein anderer *b* ist seitwärts an die Schraube gelöthet. Diese Dräthe sind, wie die Figur zeigt, durch einen sehr feinen Platindraht verbunden. Ist das Gefäß Fig. 3 verschlossen, so wird der erste Silberdraht in Contact gesetzt mit einem schmalen Kupferstreifen *cc*, welcher den oberen Rand des Gefäßes umgibt, zugleich aber von demselben isolirt ist.

Das das Gasgemenge einschließende und beschriebenermaßen vorgerichtete Gefäß ward in ein anderes von grösserer Geräumigkeit gebracht und dieses dann mit Wasser von der geeigneten Temperatur gefüllt. Das letztere wurde wiederum aufgehängt in einem Cylinder, der an beiden Enden mit beweglichen Deckeln versehen war, und endlich wurde das Ganze in ein äusseres, ebenfalls cylindrisches Gefäß gebracht, welches sich um seine kürzere Axe in schnelle Drehung versetzen ließ. Das Ganze wird durch einen Blick auf Fig. 5 verständlich seyn, da darin die verschiedenen Theile des Apparats abgebildet sind.

Vor dem Beobachten der Anfangstemperatur ließ man den Apparat einige Zeit rotiren, um in allen seinen Theilen eine vollkommen gleichförmige Temperatur herzustellen; dann in der Stellung Fig. 5 befestigt, wurde das Thermometer durch die in den Deckeln befindlichen Oeffnungen gesteckt und die Temperatur beobachtet. Nach Fortnahme des Thermometers brachte man das Äußere des Apparats mit einem der Pole einer Volta'schen Batterie in Contact, während man den andern Pol durch das Wasser leitete

bis er entweder den centralen Silberdraht oder den Kupferstreifen berührte (ce Fig. 3). Die Lage der Drähte in diesem Zeitpunkt des Experiments erhellt aus Fig. 5. Vermöge dieser Einrichtung ward die Batterie geschlossen durch den feinen Platindraht, welcher, augenblicks erglühend, das Gasgemenge zum Verpuffen brachte. Die Mündung des Calorimeters wurde dann rasch durch einen guten Kork verschlossen, der Deckel des äusseren Gefäßes niedergedrückt und das Ganze auf 35 Secunden in Rotation versetzt, in welcher kurzen Zeit, wie sich fand, die durch die Verbindung erzeugte Wärme sich gleichmässig durch den Apparat verbreitete. Diese rasche Verbreitung der Wärme wurde sehr erleichtert durch das Daseyn einer kleinen Menge Wasser in dem innern Gefäß. Das Thermometer, welches zuvor möglichst nahe auf die zu erwartende Temperatur der Flüssigkeit gebracht worden, wurde wieder in das Gefäß gesteckt und der Wärmezuwachs beobachtet.

Die Dauer des Versuchs war so kurz, dass kaum eine Berichtigung wegen des abkühlenden oder erwärmenden Einflusses der Luft erforderlich wurde. Die Temperatur der Luft war insgemein etwas höher als das Mittel aus der Anfangs- und End-Temperatur des Apparats; die Wärme wurde indes so rasch ausgegeben, dass dieser während des grösseren Theils der Zeit sich nahe auf der Endtemperatur befinden musste. Nach jedem Versuch ließ man den Apparat wieder 35 Sekunden lang rotiren, und beobachtete den Wärmeverlust wegen des Erkaltens. Ich habe die Hälfte dieses als die erforderliche Berichtigung angesehen, außer beim ölbildenden Gase, wenn die Anfangstemperatur etwas niedriger als gewöhnlich war. Man wird sehen, dass die so angebrachte Berichtigung niemals  $0^{\circ},005$ . C. überstieg.

Die Wärmewerthe der verschiedenen Theile des Apparats, in Wassermengen angegeben, waren folgende:

Kupfer	170	Grm.	$\times$	0,095	=	16,15
Messing	111	-	$\times$	0,094	=	10,43
Koth	15	-	$\times$	0,043	=	0,64
Leder, Kork etc.						0,48
Wärme-Werth						27,70

Der Betrag des Wassers wurde immer bestimmt, indem man nach jedem Versuch den Apparat mit seinem Inhalt wägte, und das Gewicht desselben im trocknen Zustande davon abzog.

#### Wasserstoff und Sauerstoff.

Das Wasserstoffgas wurde nach Herrn Dumas's Methode gereinigt, indem man es durch eine Reihe von Röhren leitete, in welchem es folgweise Lösungen von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Silber und Kalkhydrat ausgesetzt war. Dann wurde es in einem graduirtem Gefäß über Wasser aufgefangen. Hiedurch wurde es mit einer geringen Menge atmosphärischer Luft verunreinigt, deren Betrag nothwendig genau ermittelt werden musste. Dies geschah durch einen besonderen Versuch, bei welchem das Gas genau auf dieselbe Weise aufgefangen wurde. Bei anderen Gasen wurde das wahre Volum aus der nach der Explosion eintretenden Verringerung hergeleitet. Die Schwierigkeit, mit den über Wasser aufgefangenen Gasen genaue Resultate zu erhalten (Wasser ist aus einleuchtenden Gründen bei dieser Untersuchung nicht zu vermeiden), ist den Chemikern so wohl bekannt, dass es uns unnöthig scheint, hiebei länger zu verweilen. Ich habe mich jederzeit bemüht, die Absorption durch den Versuch zu bestimmen und deshalb die nötige Berichtigung anzubringen, allein zugleich habe ich auch immer die unmittelbar beobachteten Resultate angegeben.

In folgender Tafel bezeichnet  $H$  das Volum des Wasserstoffgases, in Kubikcentimetern, wie es beobachtet;  $H_c$  dasselbe, berichtet wegen der Beimengung von Luft, Absorption durch Wasser etc.;  $B$  den Barometerstand in engl. Zollen, reducirt auf  $0^\circ$  C.;  $T$  die Temperatur des Wasser-

stoffgases in Centigraden;  $E$  den Ueberschuss der Endtemperatur des Wassers im Calorimeter über die der Luft;  $J$  die gefundene Temperaturzunahme;  $J_c$  die berichtigte;  $W$  das Gewicht des Wassers im Calorimeter, ausgedrückt in Grammen, und  $V$  den Wärme-Werth des Gefäßes.

	1	2	3	4
$H$	229,3 C.C.	229,2	229,1	229,5
$H_c$	226,8 C.C.	226,7	226,6	227,0
$B$	30,17 Zoll	30,16	30,04	29,97
$T$	19°,7	19,8	19,3	20,0
$E$	0°,9	0,9	0,8	0,9
$J$	2°,074	2,063	2,071	2,074
$J_c$	2°,079	2,068	2,075	2,079
$W$	275,7 Grm.	278,7	277,9	273,4
$V$	27,7 Grm.	27,7	27,7	27,7

Für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung eines Liters trocknen Wasserstoffgases, gemessen bei 0° C. und 29°,92 Bar. (0°,76), mit Sauerstoff, haben wir also

	1	2	3	4
	3025	3043	3052	3025
Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen, so ergibt sich für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von einem Liter Wasserstoff mit Sauerstoff	3063			
einem Liter Sauerstoff mit Wasserstoff		6072		
einem Gramm Sauerstoff mit Wasserstoff			4226	
einem Gramm Wasserstoff mit Sauerstoff				33808

Die Einheit, auf welche sich diese Zahlen beziehen, ist die von Dulong angenommene, d. h. die Wärmemenge, die erforderlich wird, um ein Gramm Wasser von der beim Versuch stattfindenden Temperatur einen Centigrad zu erhöhen.

Die obigen Resultate bestätigen vollkommen die Genauigkeit der Dulong'schen Versuche, deren Mittel für die bei Verbrennung eines Liters Wasserstoff erzeugte Wärme 3107 Einheiten giebt.

Die bei Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff erhaltene Wärme entspringt aus zwei verschiedenen Ursachen, aus der chemischen Verbindung und aus der Verdichtung des bei der Verbindung gebildeten Dampfs. Die letztere ist ein zufälliger Umstand, der nicht eingetreten

seyn würde, wenn der Versuch bei einer über 100° C. liegenden Temperatur angestellt worden wäre. Nehmen wir die latente Wärme des Dampfs bei 20° zu 611 Einheiten, so wird die bei Verdichtung von 1,125 Grm. Dampf entwickelte Wärme 687 seyn, welche, abgezogen von 4226, für die wirklich aus der chemischen Verbindung von 1 Grm. Sauerstoff mit Wasserstoff entspringende Wärme, 3539 hinterlässt. Eine ähnliche Berichtigung lässt sich an den übrigen Zahlen anbringen.

#### Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Das Kohlenoxyd wurde durch Wirkung von Schwefelsäure auf Kleesäure dargestellt und die dabei gebildete Kohlensäure durch eine Lösung von Aetzkali absorbirt. Um der vollständigen Verbrennung sicher zu seyn, wurde immer ein Ueberschuss von Sauerstoff angewandt. Das rückständige Gas, nach Befreiung von seiner Kohlensäure, wurde gemessen und das ursprüngliche Volum des Kohlenoxyds hergeleitet aus der Volumverringerung des Gemenges bei der Verbrennung. Wie zuvor habe ich mich bemüht, die beobachteten Volume zu berichten wegen der Fehler, welche bei über Wasser angestellten eudiometrischen Versuchen unvermeidlich sind. Wegen der aus dem Wasser (20 Grm.) entbundenen Luft, die immer im inneren Gefäße blieb, wurde auch ein wenig nachgegeben.

In der folgenden Tafel bezeichnet *M* in Cubikcentimetern das Volum des Gasgemenges vor der Verbrennung; *Mc* dasselbe berichtet wegen der Absorption durch Wasser während der Uebertragung von dem einen Gefäß in das andere etc.; *R* Volum des Rückstands (hauptsächlich aus überschüssigem Sauerstoff bestehend) nach der Verbrennung und Entfernung der Kohlensäure; *Rc* dasselbe berichtet. Die übrigen Buchstaben haben die schon erklärte Bedeutung.

	1	2	3	4
<i>M</i>	362,2 C.C.	262,5	362,0	361,8
<i>Mc</i>	361,3 C.C.	361,6	361,1	360,9
<i>R</i>	24,2 C.C.	24,2	23,3	23,9

<i>Rc</i>	24,3	C. C.	24,3	23,4	24,0
<i>B</i>	30",09		30,09	30,08	30,04
<i>T</i>	15°,7		15,8	15,5	15,7
<i>E</i>	1°,0		0,9	0,9	1,0
<i>J</i>	2°,148		2,132	2,151	2,167
<i>Jc</i>	2°,153		2,137	2,156	2,172
<i>W</i>	270,7	Grm.	272,0	271,0	266,6
<i>V</i>	27,9	Grm.	27,9	27,7	27,7

Die bei Verbrennung von einem Liter trocknen Kohlenoxydgases, gemessen bei 0° und 29",92, entwickelte Wärme ist also

1	2	3	4
3063	3053	3060	3051

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Kohlenoxyd mit Sauerstoff	3057
einem Liter Sauerstoff mit Kohlenoxyd	6114
einem Gramm Sauerstoff mit Kohlenoxyd	4255
einem Gramm Kohlenoxyd mit Sauerstoff	2431

Das Mittel aus Dulong's Versuchen ist 3130 für die Verbrennung von einem Liter Kohlenoxyd.

#### Sumpfgas und Sauerstoff.

Das Sumpfgas wurde aus einem Pfuhl erhalten. Es enthielt, wie gewöhnlich, einen starken Anteil Stickgas. Zur Verbrennung desselben wurde ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff angewandt.

	1	2	3
<i>M</i>	360,2	C. C.	359,0
<i>Mc</i>	359,3	C. C.	358,1
<i>R</i>	105,0	C. C.	108,5
<i>Rc</i>	105,8	C. C.	109,4
<i>B</i>	30",10		30,10
<i>T</i>	15°,8		15,7
<i>E</i>	1°,0		1,0
<i>J</i>	2°,504		2,457
<i>Jc</i>	2°,509		2,462
<i>W</i>	268,1	Grm.	268,7
<i>V</i>	28,1		28,1

**Wärmeentwicklung bei Verbrennung von 1 Lit. Sumpf-gas bei 0° und 0°,76**

9413      9431      9420

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Sumpfgas mit Sauerstoff      9420

einem Liter Sauerstoff mit Sumpfgas      4716

einem Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas      3277

einem Gramm Sumpfgas mit Sauerstoff      13108

Ein einziger Versuch mit dem künstlichen, aus essig-saurem Kali bereiteten Sumpfgase gab 9171 für die bei Verbrennung von einem Liter erzeugte Wärme. Das Gas war indefs nicht frei von empyreumatischem Geruch.

Machen wir wegen der durch Verdichtung des Wasserdampfs erzeugten Wärme eine ähnliche Berichtigung wie zuvor beim Wasserstoff, so erhalten wir als wahre Wärme, die bei der Verbindung eines Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas entsteht, 2931 Einheiten.

**Ölbildendes Gas und Sauerstoff.**

Das auf gewöhnlicher Weise bereitete und gereinigte ölbildende Gas enthielt noch, wie sich fand, 6,4 Vol. Kohlenoxyd auf 100 Vol., übereinstimmend mit der zuerst von J. Davy gemachten Beobachtung. Es ist nöthig, bei Reduction der Resultate auf die durch Verbrennung dieses Antheils Kohlenoxyd entwickelte Wärme Rücksicht zu nehmen. Um der Verbrennung sicher zu seyn und um zugleich die Explosivkraft zu schwächen, wurden auf jedes Volum ölbildendes Gas beinahe vier und ein halbes Volumen Sauerstoff genommen.

	1	2	3
<i>M</i>	364,8 C.C.	364,0	364,2
<i>Mc</i>	363,9 C.C.	363,1	363,9
<i>R</i>	110,3 C.C.	106,4	110,4
<i>Rc</i>	111,2 C.C.	107,3	111,3
<i>B</i>	30°,15	30,23	30,23
<i>T</i>	13°,6	13,3	13,7
<i>E</i>	0°,8	1,0	1,0

<i>J</i>	3°,015	3,163	3,033
<i>J<sub>c</sub></i>	3°,017	3,166	3,036
<i>W</i>	265,3 Grm.	255,7	264,2
<i>V</i>	28,1 Grm.	28,1	28,1

### Wärmeentwicklung von 1 Liter bei 0° und 0°,76

15056      14979      15012

Hienach haben wir also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter ölbildenden Gases mit Sauerstoff	15016
einem Liter Sauerstoff mit ölbildendem Gase	5005
einem Gramm Sauerstoff mit ölbildendem Gase	3483
einem Gramm ölbildenden Gases mit Sauerstoff	11942

Dulong's Versuche schwanken, für ein Liter ölbildenden Gases, von 15051 bis 15576.

Berichtigt wegen der durch Verdichtung des Wasserdampfs entstandenen Wärme, reducirt sich die obige Zahl 3483 auf 3252, und so im Verhältnis jede der übrigen.

### II. Verbindung des Sauerstoffs mit starren und flüssigen Körpern.

Um die bei Verbindung von starren und flüssigen Körpern mit Sauerstoff erzeugte Wärme zu bestimmen, war eine bedeutende Abänderung des Apparats erforderlich. Die Langsamkeit der Verbindung in vielen Fällen machte es nothwendig in grösserem Maafsstabe zu arbeiten, und da der Apparat nicht mehr umgekehrt werden konnte, war es auch nöthig, die Wärme auf eine andere Weise zu vertheilen.

Fig. 1. Taf. I. zeigt die allgemeine Form des Apparats. Die Vereinigung geschah in einem etwa 4 Liter fassenden Kupfergefäß. Der brennbare Körper wurde in einem Platinnapf (Fig. 2) gelegt, welches, mittelst Platindrähte, am Deckel des Kupfergefäßes hing. Ein vierter Draht, ebenfalls von Platin, aber durch Einschließung in ein Glasrohr isolirt, ging durch eine Oeffnung des Deckels und gemeinschaftete unten, durch einen sehr feinen Platindräht,

mit dem Platinnapf, und oben mit einer kreisrunden Kupferscheibe, welche man einzeln in Fig. 2 und in ihrer gehörigen Lage in Fig. 1 erblickt. Vor Anfang des Versuchs war diese Scheibe wohl befestigt am Deckel des Kupfergefäßes, jedoch sorgfältig isolirt davon. Brachte man also die Scheibe und irgend einen Theil des Kupfergefäßes in Contact mit den beiden Polen einer Volta'schen Batterie, so kam der dünne Platindraht augenblicklich zum Glühen.

Bei Anstellung eines Versuchs wurde erst das Kupfergefäß mit reinem Sauerstoffgas gefüllt, dann der Deckel mit daran hängendem Platinnapf u. s. w. aufgesetzt, die Kupferscheibe am Deckel befestigt und deren metallische Verknüpfung mit dem isolirten Draht *c* sorgfältig vollzogen. Hierauf brachte man das Ganze in das Calorimeter, welches die gehörige, zuvor auf die erforderliche Temperatur abgekühlte und gewägte Menge Wasser enthielt. Das innere Gefäß wurde durch den senkrechten Stab *aa* an seiner Stelle gehalten. Das Calorimeter wurde bedeckt durch einen Deckel, worin Öffnungen für den senkrechten Stab und das Thermometer, und endlich wurde das Ganze umgeben von einem äusseren Gefäß von Weißblech, um die Effecte der Strahlung abzuhalten. Ein Blick auf die Fig. 1 Tafel I. wird die Details der Vorrichtung verständlich machen. Mittelst des horizontalen Arms *cc* konnte das innere Gefäß in dem Wasser des Gefäßes bewegt werden. Ein bei *b* sichtbarer Stift beschränkte die Bewegung des senkrechten Stabes auf solche Grenzen, daß das innere Gefäß niemals bei der Bewegung zur Oberfläche des Wassers im Calorimeter heraustreten konnte. An den Seiten und auf dem Boden des inneren Gefäßes waren hohle Knöpfchen angebracht, welche zu allen Zeiten die beiden Gefäße in einem gewissen Abstand erhielten.

Vor Beginn eines Versuchs wurde das innere Gefäß sanft auf- und abbewegt, bis jeder Theil des Apparats eine und dieselbe Temperatur erlangt hatte. Das Glühen wurde in ähnlicher Weise, wie es schon im ersten Abschnitt beschrieben worden, bewerkstelligt, indem man den senkrech-

ten Stab und die Kupferscheibe resp. mit den Polen einer galvanischen Batterie in Berührung setzte. Die zur Aufnahme des Thermometers dienende Oeffnung des Deckels nahm hernach auch den galvanischen Draht auf. Nachdem die Verbrennung begonnen hatte, bewegte man das innere Gefäß in dem Calorimeter eine hinreichende Zeit sanft auf und nieder, damit nicht nur die Verbrennung vollständig geschähe, sondern auch die dabei entwickelte Wärme gleichförmig durch den ganzen Apparat verbreitet würde. Bei jedem Versuch wurde nach der Beobachtung der Endtemperatur das Umrühren zwei Minuten lang wiederholt, um völlig sicher zu seyn, dass die gesammte Wärme erhalten worden sey.

Die längere Dauer dieser Versuche machte die Berichtigung für den erkältenden oder erwärmenden Einfluss der Luft von gröfserer Wichtigkeit als bei den früheren Beobachtungen. Mit absoluter Genauigkeit den Wert  $h$  dieser Berichtigungen unter den verschiedenen Umständen eines jeden Versuches zu bestimmen, würde ungemein schwierig gewesen seyn. Ich bemühte mich daher, die Versuche so einzurichten, dass der Betrag der in jedem Fall anzubringenden Berichtigung sehr klein wurde, so klein nämlich, dass eine unvollkommne Annäherung practisch hinreichte. Vermöge der Effecte der Reibung, der Nähe des Beobachters und anderer Ursachen war bei gleichen Unterschieden zwischen der Temperatur der Luft und der des Apparats der erwärnende Einfluss immer gröfser als der erkältende; und aus denselben Gründen zeigte der Apparat, nur wenn das Thermometer darin etwa  $0^{\circ},3C$  höher stand als in der umgebenden Luft, eine stationäre Temperatur. Bezeichnen wir mit  $a$  den Unterschied zwischen der Temperatur der Luft und der des Apparats, so wird die Berichtigung  $V$  wegen des Gewinns oder Verlustes an Wärme des Apparats während  $m$  Minuten ausgedrückt durch die Formel

$$V = \mp m (a \pm 0,3^{\circ}) 0^{\circ},0025$$

Die durch diesen Ausdruck gegebenen Werthe von  $V$

stimmen innerhalb der bei diesen Versuchen vorkommen den Temperaturen sehr genau mit den directen Ergebnissen der Beobachtung.

Die Zeit, welche gewöhnlich zwischen der Beobachtung der Anfangs- und der Endtemperatur verfloss, betrug 16 Minuten; und in solchen Fällen wurde angenommen, dass sich der Apparat anderthalb Minuten lang in der Minimumtemperatur, acht Minuten lang in dem Maximum und während der Zwischenzeit in der Lufttemperatur befand. In anderen Fällen, wo die Verbrennung rascher geschah, wurden die Berichtigungen in der Annahme gemacht, dass der Apparat sich eine Minute lang in der Minimumtemperatur und während der Hälfte der ganzen Dauer des Versuchs in der Maximumtemperatur befand.

#### Kohle und Sauerstoff.

Als Kohle wurde Holzkohle angewandt. Sie war nach Hrn. Dumas's Methode von allen oxydirbaren Stoffen gereinigt, erst durch Kochen mit starkem Königswasser und dann durch mehrstündiges starkes Rothglühen in trocknem Chlorgas. Um endlich alle flüchtigen Verbindungen auszutreiben, wurde sie unter einer Lage von Holzkohle einer starken Weissgluth ausgesetzt; die erdigen Unreinigkeiten, nebst einer gewissen Portion Kohle (die trotz des grossen Ueberschusses an Sauerstoff immer der Verbrennung entging), blieben bei jedem Versuch in der Platinschale zurück. Indem man das Gewicht des Rückstands von dem der ursprünglich genommenen Kohle abzog, wurde das Gewicht der verzehrten Kohle sogleich erhalten. Um die Kohle mit Genauigkeit zu wägen, wurde sie, fein gepülvert, in das schon erwähnte Platinnapf gethan, und, nachdem sie darin noch bis zum Glühen erhitzt worden, dieses in eine Kupferbüchse eingeschlossen, welche, wenn sie durch ihren Deckel verschlossen war, nur durch eine sehr kleine Oeffnung mit der äussern Luft gemeinschaftete. Dann ließ man das Ganze im Vacuo über Schwefelsäure erkalten, und, nach der Erkaltung, einen Strom von trockner

Luft in den Behälter eintreten. Zuletzt wurde die Oeffnung im Deckel verschlossen und das Gewicht des Ganzen bestimmt.

Um eine vollständige Verbrennung zu erlangen, wurde ein großer Ueberschuss von Sauerstoff angewandt; allein selbst bei dieser Vorsicht war bei mehreren der folgenden Versuche Kohlenoxyd in dem Gasrückstand zu entdecken.

In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Gewicht der verbrannten Substanz, und *T* die Temperatur der Luft; die übrigen Buchstaben haben die frühere Bedeutung.

	1	2	3	4
<i>M</i>	1,088 Grm.	1,177	0,980	0,957
<i>T</i>	10°,6	10,4	9,6	10,3
<i>E</i>	0°,3	0,5	0,7	0,5
<i>J</i>	2°,473	2,648	2,238	2,194
<i>Jc</i>	2°,464	2,644	2,239	2,191
<i>W</i>	3183 Grm.	3214	3176	3193
<i>V</i>	180 Grm.	180	180	180
	5	6	7	8
<i>M</i>	0,974 Grm.	0,550	0,540	0,626
<i>T</i>	10°,0	9,8	9,0	9,0
<i>E</i>	0°,5	0,9	0,3	0,8
<i>J</i>	2°,153	1,438	1,430	1,627
<i>Jc</i>	2,150	1,447	1,425	1,633
<i>W</i>	3229 Grm.	2768	2728	2723
<i>V</i>	180 Grm.	174	174	174

Hieraus

$$\begin{array}{ccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 7616; & 7624; & 7667; & 7722; & 7825; & 7760; & 7658; & 7557. \end{array}$$

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Kohle mit Sauerstoff 7678

einem Grm. Sauerstoff mit Kohle 2879

einem Liter Sauerstoff mit Kohle 4137

Diese Zahlen können nicht für vollkommen genau gehalten werden, sondern bleiben vermuthlich etwas unter der Wahrheit, weil sich, wie schon erwähnt, eine kleine Menge Kohlenoxyd bildete. Die Dulong'schen Resultate

weichen von einander noch mehr ab als die vorstehenden, ohne Zweifel ebenfalls wegen Bildung veränderlicher Mengen von Kohlenoxyd. Seine Zahlen für ein Liter verbrauchten Sauerstoffs schwanken von 3770 bis 4004, wovon das Mittel 7288 Einheiten für die bei Verbrennung eines Gramm Kohle erzeugte Wärme giebt. Die dafür von Despretz gegebene Zahl ist 7912. Die alten Versuche von Lavoisier zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung mit den eben erhaltenen Zahlen; erwägt man die Form des angewandten Apparats und den Kindheitszustand der Wissenschaft zur Zeit als sie angestellt wurden, so liefern sie ein merkwürdiges Beispiel von der Genauigkeit und Geschicklichkeit, durch welche so viele Werke jenes eminenten Naturforschers ausgezeichnet sind. Er fand, dass 1 Pfund Kohle durch Verbrennung 96,5 Pfund Eis schmelze, was 7624 Einheiten entspricht. Bei Herleitung dieser letzten Zahl ward die latente Wärme des Wassers, gemäfs den Versuchen von De la Provostaye und Desains, zu  $79^{\circ}$  angenommen. Die Resultate von Crawford und Dalton über die bei Verbrennung von Holzkohle entwickelte Wärme sind ganz falsch<sup>1</sup>).

- 1) Seit das Obige geschrieben wurde, ist der französischen Akademie von den Hrn. Fabre und Silbermann eine ausgedehnte Untersuchung über denselben Gegenstand mitgetheilt worden (*Comp. rend.* XX. 1565 und XXI. 944). Diese fanden, dass die Wärmeentwicklung bedeutend abgeändert wird durch den physischen Zustand, in welchem sich die Kohle vor der Verbrennung befindet. Ihren Versuchen zufolge beträgt nämlich im Mittel die entwickelte Wärmemenge beim Diamant 7824, beim natürlichen Graphit 7796, beim künstlichen Graphit 7760 und bei der Holzkohle 8080 Einheiten. Bei diesen Versuchen wurde die bei jeder Verbrennung gebildete Menge Kohlenoxyd bestimmt und daran das direct gefundene Resultat berichtet.

In Betracht der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich längst beabsichtigt, die Untersuchung zu wiederholen und habe schon einige neue Resultate erhalten, doch im noch sehr unvollkommenen Zustand. Aus einer rohen Schätzung der bei den im Text beschriebenen Versuchen gebildeten Menge von Kohlenoxyd schloss ich damals, dass die wahre Menge der bei Verwandlung der Kohle in Kohlensäure entwickelten Wärme etwa 7900 Einheiten oder beinahe die von Despretz gefundene Zahl betrage. Bei Wiederholung der Versuche fand ich,

### Schwefel und Sauerstoff.

Als Schwefel dienten Schwefelblumen, durch Waschen befreit von der Säure, mit denen sie immer verunreinigt sind. Sie hinterliessen einen geringen erdigen Rückstand, dessen Gewicht am Ende eines jeden Versuchs bestimmt und vom ursprünglichen Gewicht derselben abgezogen wurde. Bei der Verbrennung entstand eine kleine Menge Schwefelsäure (etwa 3 Proc. des Schwefels entsprechend), weshalb die experimentellen Resultate die bei Verwandlung des Schwefels in schweflige Säure entwickelte Wärme etwas zu groß angeben mussten. Bei diesen Versuchen wurde die Wärme innerhalb acht Minuten ausgegeben.

dass, wenn Holzkohle, statt in ein Platinapp aufgelegt zu werden, in einen Korb von seinem Platindraht gelegt wird, die Verbrennung mit solcher Lebhaftigkeit vor sich geht, dass nicht mehr als  $\frac{1}{10}$  der Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird. Bei einem einzigen, auf diese Weise angestellten Versuch mit Holzkohle (jedoch nicht vollkommen gereinigter) erhielt ich 7860 Einheiten, was, berichtigt wegen des gebildeten Kohlenoxyds, 7881 Einheiten geben würde für die gesammte Wärme, die bei Umwandlung der Kohle in Kohlensäure erzeugt wird.

Dies stimmt nahe mit den Versuchen von Fabre und Silbermann über die Verbrennung des Diamants und Graphits, weicht aber ab von deren Versuchen mit der Holzkohle selbst. Fernere Versuche sind erforderlich, um diese schwierige Frage zu lösen.

Für jetzt will ich nur auf den scheinbar anomalen Umstand in Fabre et Silbermann's Resultaten aufmerksam machen, dass, während Holzkohle bei Verbindung mit Sauerstoff weit mehr Wärme entwickelte als Graphit und Diamant, die beiden letzteren fast dieselbe Wärmemenge lieferten. Die Analogie der specifischen Wärmen dieser drei Formen von Kohlenstoff steht in Widerspruch mit solchem Resultat, wie aus folgendem Versuch erhellen wird.

	Specifische Wärme (Regnault)	Verbindungswärme (Fabre et Silbermann)
Diamant	0,147	7824
Graphit	0,201	7778
Holzkohle	0,242	8080

Während also die Holzkohle zugleich an specifischer Wärme und an Verbindungswärme den Graphit übertrifft, erzeugt der letztere, bei höherer specifischer Wärme, eine geringere Verbindungswärme als der Diamant. (Sollte die Holzkohle ganz frei von Wasserstoff gewesen seyn? P.)

	1	2	3	4
<b>M</b>	3,087 Grm.	3,089	3,240	3,114
<b>T</b>	10°,4	12,8	8,0	3,7
<b>E</b>	1°,0	1,0	1,5	0,9
<b>J</b>	2°,510	2,436	2,467	2,461
<i>Jc</i>	2°,512	2,438	2,476	2,462
<b>W</b>	2699 Grm.	2739	2818	2737
<b>V</b>	175 Grm.	175	175	175

Hieraus

	1	2	3	4
	2338	2300	2287	2302

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbrennung von

einem Grm. Schwefel mit Sauerstoff 2307

einem Grm. Sauerstoff mit Schwefel 2307

einem Liter Sauerstoff mit Schwefel 3315

Dulong's Versuche ergaben 2452 bis 2719 Einheiten als Wärme für jedes Gramm verbrannten Schwefels.

#### Alkohol und Sauerstoff.

Der angewandte Alkohol war vollkommen rein. Er besaß bei 15° C. die Dichte 0,7959 und wurde immer, unmittelbar vor seinem Gebrauch, über einem grossen Ueberschuss von reinem Kalk abgezogen. Die Hauptschwierigkeit bei Untersuchung der Wärme, die durch Verbrennung des Alkohols entwickelt wird, bestand darin, nach seiner Einführung in das Sauerstoffgas alle zu seiner Verbrennung erforderlichen Vorrichtungen zu machen, ehe eine merkliche Menge verdunstet war. Die kürzeste Zeit, in welcher ich dies zu bewerkstelligen im Stande war, betrug sieben Minuten; es leidet jedoch wenig Zweifel, dass jede während dieser Zeit etwa verdampfte Portion Alkohol mit dem Rest verbrannt worden sey. Jeder Versuch dauerte fünf Minuten.

	1	2	3	4
<b>M</b>	1,063 Grm.	0,890	0,943	0,962
<b>T</b>	9°,4	10,1	9,8	9,5
<b>E</b>	1°,4	0,7	1,2	1,0
<b>J</b>	2°,555	2,040	2,204	2,288

	1	2	3	4
Je.	2°,558	2,039	2,206	2,289
W	2686 Grm.	2773	2742	2745
V	174 Grm.	174 Gr.	174	174

Hieraus

2 3 4

6883 6752 6821 6946

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von  
einem Grm. Alkohol mit Sauerstoff 6850  
einem Grm. Sauerstoff mit Alkohol 3282  
einem Liter Sauerstoff mit Alkohol 4716

In zwei Versuchen fand Dulong für die bei Verbindung eines Liters Alkoholdampfs mit Sauerstoff erzeugte Wärme 14310 und 14441 Einheiten. Die entsprechende Zahl, aus vorstehenden Versuchen abgeleitet, ist 14156.

#### Phosphor und Sauerstoff.

Das innere Gefäß wurde, durch Verdrängung, mit trockenem Sauerstoffgas gefüllt. Statt des Platinnapfs wurde eine flache Schale von dünnem Meissner Porzellan genommen, da das Platin bei der hohen Temperatur, bei welcher der Phosphor in Sauerstoffgas verbrennt, mit jenem eine Verbindung eingeht. Der Versuch währte zehn Minuten, wegen der Langsamkeit, mit welcher die Porzellanschale ihre Wärme abgab.

	1	2	3
M	0,764 Grm.	0,773	0,729
T	4°,5	4,8	4,1
E	1°,2	1,4	1,7
J	2°,504	2,498	2,321
Je	2°,511	2,509	2,336
W	1644	1659	1658
V	117	117	117

Hieraus

5788 5764 5688

Also haben wir für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von  
einem Grm. Phosphor mit Sauerstoff 5747

einem Grm. Sauerstoff mit Phosphor 4509  
 einem Liter Sauerstoff mit Phosphor 6479

#### Zink und Sauerstoff.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Zink war von den reinsten, im Handel vorkommenden Varietäten des Metalls sorgfältig abdestillirt worden. Es ward in der Kälte kaum von verdünnter Schwefelsäure angegriffen. Es enthielt jedoch noch 0,0005 Blei, allein diese Spur von Unreinigkeit konnte auf Versuche wie diese keinen Einfluss ausüben.

Um bei der Verbrennung das Zusammensintern der feinen Theile des Zinks zu verhüten, wurde es im Zustande sehr feinen Feilichts mit der Hälfte seines Gewichts an gepülvertem Quarz vermischt. Die Verbrennung des Zinks wurde mit Hülfe einer kleinen Portion Phosphor (etwa 0,008 Grm. bei jedem Versuch) bewerkstelligt, den man auf die gewöhnliche Weise durch eine Volta'sche Batterie entzündete. Bei Berechnung der Resultate wurde die durch die Verbrennung des Phosphors erzeugte Wärme abgezogen. Es würde bei diesem Metall offenbar unmöglich gewesen seyn, die Menge des durch die Verbrennung gebildeten Oxyds zu sammeln; und eben so wenig war es ausführbar das Gewicht des der Oxydation entgangenen metallischen Zinks zu bestimmen, da bei jedem Versuch eine Legirung von Zink und Platin gebildet wurde. Um das Platinnapf vor rascher Zerstörung durch die letztere Wirkung zu schützen, war es nöthig, bei jedem Versuch ein Stück dünnes Platinblech unter das Zink zu legen. Aus diesen Gründen blieb denn nichts anders übrig als bei jedem Versuch die Menge des verzehrten Sauerstoffs zu messen. Dies geschah, nachdem der Temperaturanwuchs beobachtet worden, durch Bestimmung des verschwundenen Gasvolums. Es hatte einige Schwierigkeit, dies mit Genauigkeit zu thun, ich hatte indeß jede Vorsicht getroffen, um Fehler zu vermeiden. In den beiden folgenden Tafeln ist *M* das Volum des verzehrten Sauerstoffs. Es wurde im feuchten Zustand gemessen.

	1	2	3
<i>M</i>	715 C.C.	793	697
<i>B</i>	30°,16	30,14	30,10
<i>T</i>	6°,7	6,9	7,4
<i>E</i>	1°,7	2,3	1,3
<i>J</i>	3°,077	3,436	3,027
<i>Jc</i>	3°,099	3,471	3,041
<i>W</i>	1617 Grm.	1599	1611
<i>V</i>	117 Grm.	117	117
	7717	7728	7684

Hieraus

Aus diesen Datis erhalten wir für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Zink mit Sauerstoff 1301

einem Grm. Sauerstoff mit Zink 5366

einem Liter Sauerstoff mit Zink 7710

Dulong fand 7378 bis 7753 für die Wärme, welche bei Verbindung eines Liters Sauerstoff mit Zink entwickelt wird.

#### Eisen und Sauerstoff.

Die Versuche mit Eisen wurden in derselben Weise wie die vorhergehenden angestellt, nur mit dem Unterschied, dass dem fein zertheilten Metall kein Quarz beigemengt war. Die Verbrennung geschah mittelst 0,001 Grm. Phosphor.

	1	2	3
<i>M</i>	957 C.C.	982	859
<i>B</i>	30°,21	30,06	30,01
<i>T</i>	7°,9	7,4	8,6
<i>E</i>	1°,4	1,2	0,8
<i>J</i>	3°,180	3,272	2,821
<i>Jc</i>	3,193	3,281	2,822
<i>W</i>	1610 Grm.	1611	1615
<i>V</i>	117 Grm.	117	117
	5935	5970	5914

Hieraus

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung

eines Gramms Sauerstoff mit Eisen 4134

eines Liters Sauerstoff mit Eisen 5940

## Zinn und Sauerstoff.

Bei den Versuchen mit diesem und den andern Metallen wurde der Betrag des Sauerstoffs bestimmt durch die Gewichtsvermehrung des Metalls nach beendigter Verbrennung. Das Zinn wurde mit der Hälfte seines Gewichts an gepülvertem und frisch geglühtem Quarz gemengt und das Gewicht dieses Gemenges sorgfältig bestimmt, sowohl vor als nach dem Versuch. Um die Verbrennung einzuleiten, waren nur 0,001 Grm. Phosphor erforderlich. Die durch Verbrennung dieses Phosphors erzeugte Wärme beträgt beinahe sechs Einheiten, allein da ein Theil desselben sich mit dem Zinn verbindet und dadurch der Verbrennung entgeht, so habe ich nur vier Einheiten als Berichtigung vom Endresultat abgezogen. Dieselbe kleine Menge Phosphor fand sich bei allen folgenden Versuchen mit Sauerstoff ausreichend. In einigen Fällen hätte man dieselbe wohl ganz entbehren können, allein da sie allemal den Erfolg des Versuchs sehr sicher machte und zugleich nur eine sehr unbedeutende Berichtigung einführte, so wurde sie immer angewandt. In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Gewicht des von den Metallen oder Oxyden absorbierten Sauerstoffs.

	1	2	3
<i>M</i>	1,574 Grm.	1,256	1,072
<i>T</i>	9°,1	10,3	7,6
<i>E</i>	2°,4	1,2	0,9
<i>J</i>	3°,815	3,060	2,611
<i>Jc</i>	3°,850	3,072	2,615
<i>W</i>	1616 Grm.	1620	1611
<i>V</i>	117 Grm.	117	117

Hieraus

4235      4244      4210

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinn 4230

einem Liter Sauerstoff mit Zinn 6078

### Zinnoxydul und Sauerstoff.

Das Zinnoxydul wurde nach Frémy's Vorschrift durch Kochen des Oxyhydrats mit verdünnter Lösung von Kalihydrat bereitet. Dann wurde es in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas bei schwacher Rothgluth getrocknet. Der Versuch wurde wie der letzte angestellt. Die gesamte Wärme war in 16 Minuten ausgegeben.

	1	2	3
<b>M</b>	1,716 Grm.	1,213	1,085
<b>T</b>	8°,0	9,3	11,3
<b>E</b>	2°,8	1,5	1,6
<b>J</b>	4°,286	3,013	2,723
<b>Jc</b>	4°,329	3,029	2,744
<b>W</b>	1611 Grm.	1618	1610
<b>V</b>	117 Grm.	117	117

Hieraus

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinnoxydul	4349
einem Gramm Zinnoxydul mit Sauerstoff	521
einem Liter Sauerstoff mit Zinnoxydul	6249

### Kupfer und Sauerstoff.

Das angewandte Kupfer wurde durch Reduction des reinen Oxyds mittelst Wasserstoffgases dargestellt. Der Versuch war in jeder Hinsicht den beiden letzten ähnlich.

	1	2	3
<b>M</b>	1,629 Grm.	2,040	2,387
<b>T</b>	3°,9	9,2	9,6
<b>E</b>	0°,3	0,4	1,4
<b>J</b>	2°,310	2,834	3,258
<b>Jc</b>	2°,302	2,826	3,272
<b>W</b>	1603 Grm.	1613	1609
<b>V</b>	117 Grm.	117	117

Hieraus

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Sauerstoff mit Kupfer 2394

einem Liter Sauerstoff mit Kupfer 3440

### Kupferoxydul und Sauerstoff.

Das Kupferoxydul wurde dargestellt durch Einwirkung von Glucose auf eine siedende mit Aetzkali versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Das dadurch erhaltene Oxydul wurde getrocknet, zuerst in Luft bei einer nicht 100° übersteigenden Temperatur, und dann bei schwächer Rothgluth in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas. Die Verbrennung geschah in gewöhnlicher Weise, allein die Resultate stimmen bei verschiedenen Versuchen nicht wohl mit einander überein, und die Verbrennung schritt so langsam vor, dass zu jedem Versuch fast eine halbe Stunde erforderlich war. Zum Berichtigten des abkühlenden Einflusses der Luft ward angenommen, dass der Apparat 22 Minuten lang sich in der Maximum-Temperatur befand.

	1	2	3
M	1,289 Grm.	1,785	1,814
T	9°,2	10,3	11,0
E	0°,9	0,9	0,9
J	1°,662	2,338	2,437
Jc	1°,690	2,365	2,464
W	1597 Grm.	1603	1614
V	117 Grm.	117	117
	2243	2275	2347

Hieraus ist ersichtlich, dass die Wärmeentwicklung bei den ersten vier Versuchsreihen gleich ist.

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Grm. Sauerstoff mit Kupferoxydul 2288

einem Grm. Kupferoxydul mit Sauerstoff 256

einem Liter Sauerstoff mit Kupferoxydul 3288

Die letzten vier Versuchsreihen sind der, ich glaube, von Dulong aufgestellten Ansicht günstig, dass die Wärmemengen, welche bei Verbindung eines Metalls und seines Oxyds mit Sauerstoff entwickelt werden, gleich seyen für gleiche Mengen absorbierten Sauerstoffs. So haben wir beim

beim Zinn und seinem Oxydul für ein Gramm sich verbindenden Sauerstoffs die Zahlen

4230 und 4349

und beim Kupfer und seinem Oxydul

2394 und 2288.

Beim Zinn und seinem Oxydul stimmen Dulong's Versuche mit diesem Schluss. Ich muss jedoch bemerken, dass die vorhin mit Kupferoxydul erhaltenen Resultate nur als Annäherungen betrachtet werden dürfen, und dass fernere Versuche nothwendig sind, um zu entscheiden, ob die obigen Unterschiede bei genau ermittelten Zahlen verschwinden oder wachsen. Der Satz ist jedenfalls nur für Metalle gültig, die, wie Zinn und Kupfer, im Stande sind, niedrigere Oxyde zu bilden als die bei ihrer Verbrennung in Sauerstoffgas entstehenden.

Unter den gasigen Verbindungen ist die Wärme, welche bei Verbrennung gleicher Volume Wasserstoff und Kohlenoxyd entwickelt wird, beinahe dieselbe, nämlich 3036 für ein Liter des ersten und 3057 für eins vom letzten. Allein diese Uebereinstimmung ist mehr scheinbar als wirklich und würde gänzlich verschwinden, wenn die Versuche strenge unter identischen Umständen gemacht wären, d. h. in solcher Weise, dass die entstehenden Producte in beiden Fällen im Gaszustande erhalten worden wären. In der That berichtigen wir die Zahl für die Wärme bei Verbrennung von Wasserstoff wegen der latenten Wärme des Wasserdampfs, so kommt sie auf 2540 zurück, eine Zahl, die bei weitem nicht identisch ist mit 3057.

Aus Dulong's Versuchen ist gefolgert worden, dass die durch Verbrennung eines zusammengesetzten Gases entwickelte Wärme gleich sey der, welche durch Verbrennung seiner Bestandtheile entwickelt wird. Allein dieser Satz würde zu dem sehr unwahrscheinlichen Schluss führen, dass die Trennung der Elemente des zusammengesetzten Gases von keiner thermischen Änderung begleitet sey. Indefs, mag dies der Fall seyn oder nicht, so ergiebt sich der Satz doch nicht als eine rechtmässige Folgerung weder aus den

Versuchen Dulong's noch aus den in diesem Aufsatz enthaltenen. Wenn wir, dieser Hypothese gemäfs, versuchen aus den mit Sumpf- und ölbildendem Gas erhaltenen Resultaten die Wärme herzuleiten, die durch Verbrennung eines Liters Kohlendampf entwickelt wird, so werden wir zu zwei sehr verschiedenen Zahlen geführt. Nämlich:

	Dulong	Andrews
Ein Liter Sumpfgas gibt	9588	9420
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Ein Liter Kohlendampf sollte geben	3376	3348
Ein Liter ölbild. Gas gibt	15338	15014
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Ein Liter Kohlendampf sollte geben	4563	4471

Die experimentellen Resultate, auf diese Weise ausgelegt, führen also zu zwei sehr verschiedenen Zahlen für die Wärme, welche bei Umwandlung des Kohlendampfs in Kohlensäure entwickelt werden.

(Schluss im nächsten Hefte.)

### III. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallisirten Substanzen; von Hrn. N. de Senarmont.

(Ann. de chim. et de phys., Ser. III, T. XXII, p. 179.)

#### Zweite Abhandlung.

In der Sitzung vom 27. Dec. v. J. habe ich der Akademie Untersuchungen über die Wärme-Leitungsfähigkeit krystallisirter Substanzen vorgelegt <sup>1)</sup>). Zahlreiche Versuche, die in jener Abhandlung auseinandergesetzt sind, zeigen, dass in Mitteln dieser Art die Leitungsfähigkeit nicht immer allseitig gleich ist ringsum jeden Punkt; so dass die isothermen Flächen, statt wie in homogenen Mitteln, Kugeln zu

1) Annal. Bd. LXXIV, S. 190.

seyen, Umdrehungs-Ellipsoide und selbst dreiaxige Ellipsoide seyn können.

Nachdem ich dieses Fundamentalsfactum durch mannigfache Versuche an verschiedenen Substanzen festgestellt hatte, zeigte ich in wenig Worten, wie viele interessante Versuche sich natürlich an diese ersten Erscheinungen anreihen und wie wichtig es wäre, die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sie mit den verschiedenen Krystallformen verknüpft seyen.

Gegenwärtig will ich meine erste Arbeit vervollständigen durch Lösung eines Theils der Aufgaben, die ich mir gestellt hatte. Zwar konnte ich meine Untersuchungen nicht auf alle die Krystalle ausdehnen, die ich prüfen wollte; allein da sie schon eine grofse Anzahl verschiedenartiger Substanzen umfassen und überdiels sehr scharf und vollkommen übereinstimmend sind, so glaube ich jetzt ein Recht zu haben, die Resultate derselben zu verallgemeinern und die Gesetze, welche ich in dieser Abhandlung aufstellen werde, als hinreichend bewiesen zu betrachten.

Das experimentelle Verfahren ist in meiner ersten Abhandlung beschrieben und hat keine wesentliche Aenderung erlitten; nur habe ich oft statt der Metallröhre, durch die ein heisser Luftstrom ging, einen soliden Stab genommen. Die innere Leistungsfähigkeit des Silbers überträgt auf den auf die konische Spitze geschobenen Krystall eine hinreichende Wärmemenge und diese Spitze kann weit feiner seyn, was zum Operiren mit Platten von sehr kleinen Dimensionen eine wesentliche Bedingung ist. Das Loch lässt sich so auf einen Durchmesser von  $0^{mm},75$  bis  $0^{mm},25$  zurückführen. Uebrigens ließ ich den Platten ihre unregelmässige Gestalt, hielt jedoch immer mit der Anwendung der Wärme ein, ehe die durch das geschmolzene Wachs gezeichneten Curven sich dem Rande derselben sehr genähert hatten. Die isothermen Curven waren oft sehr klein; ich maafs ihre Durchmesser mit einem Kathetometer versehen mit einem Fernrohr, welches linear sieben bis acht Mal vergrößerte. Ich lasse diese Messungen fort, da sie kein Interesse haben,

und gebe nur das Verhältniss der Hauptdurchmesser, so wie die Lage derselben gegen gewisse wohl bestimmte Linien der Krystallform.

Ich werde übrigens fortfahren, diesen isothermen Curven und Flächen den Namen *Ellipsen* und *Ellipsoïden* zu geben, bemerke aber wiederholt, dass ich diese Namen nicht im streng geometrischen Sinne nehme, da die Messungen nicht scharf genug sind, um den Beweis einer vollkommenen Identität damit zu liefern, obwohl der allgemeine Gang der Erscheinungen sie ziemlich wahrscheinlich macht.

Die Erscheinungen, die sich in nicht homogenen Mitteln einstellen, zeigen im Allgemeinen eine vollkommne Unabhängigkeit nach drei rechtwinklichen Richtungen. Bei Annahme dieser Hypothese würde das Gesetz der Temperaturen im Sinne der Axen nicht wesentlich verschieden seyn von dem, welches einem isolirten, unendlich dünnen Faden von Moleculen zukäme; und da jede Richtung einen eigenthümlichen Leitungsfähigkeit-Coëfficienten besitzt, so würden die drei isothermen Hauptdurchmesser sich zu einander verhalten, wie die Quadratwurzel aus diesen Coëfficienten.

Der Hauptzweck dieser Abhandlung ist: zu zeigen, dass die verschiedenen Krystalsysteme thermische Eigenschaften besitzen wie die optischen, die ihnen angehören; ich werde daher die Substanzen, mit denen ich operirt habe, nach ihren Grundformen klassificiren. Wenn diese Substanzen durchsichtig waren, konnte ich eben dadurch sowie durch die noch sichtbareren Anzeigen des polarisirten Lichts ihre Reinheit beurtheilen; waren sie aber undurchsichtig, so benutzte ich als solche Anzeigen: das Volum und die Regelmässigkeit der Krystalle, die Homogenität der durch die Säge oder den Schleifstein bloß gelegten Flächen, so wie endlich die Constanz der Resultate, die bei möglichster Abänderung aller Umstände der Operation erhalten wurden.

Hätte es sich um den Erweis des Fundamentalfactums einer ungleichen Leitungsfähigkeit nach den verschiedenen Richtungen gehandelt, so hätte ich, um meine Versuche unangreifbar zu machen, diejenigen Krystalle vernachlässigen

müssen, die nicht alle Bürgschaften für eine absolute Regelmässigkeit ihrer innern Constitution gaben; allein bei gegenwärtigem Gesichtspunkte musste ich von diesem Erfordernis abstehen, da dadurch das Feld der Beobachtung bis zur Unzugänglichkeit verengt worden wäre.

#### Krystalle des regulären Systems.

*Flusspath.* — Ich operirte mit drei farblosen und durchsichtigen Platten, geschnitten von einem selben Krystall, die erste parallel einer Würfelfläche, die zweite einer Octaëderfläche und die dritte einer Rhombendodecoëderfläche. Die Platten waren 2 Millimeter dick und ihre unregelmässige Gestalt variierte von einem Versuch zum andern, gleichwie ihre Dimensionen, weil zu wiederholten Malen einige Stücke abgebrochen wurden. Bei jeder von ihnen wurden die Versuche mehrmals wiederholt und immer erwiesen sich die Curven kreisrund oder zeigten wenigstens kaum wahrnehmbare Unregelmässigkeiten, die niemals in constanter Weise wiederkehrten.

*Schwefelkies.* — Auf dieselbe Weise wurde aus einem Schwefelkies-Krystall drei Platten geschnitten. Sie waren  $1^{mm},25$  dick, die eine quadratisch von  $27^{mm},0$  Seite, die andere dreieckig von  $28^{mm},0$  Seite, und die dritte rectangulär von  $31^{mm},0$  und  $27^{mm},0$  in den Seiten. Auch hier waren die isothermen Curven Kreise; doch beobachtete man sie nur während der Schmelzung des Wachses und bei einer plötzlichen Anwendung der Wärme. Da der Schwefelkies ein ziemlich starkes Leitvermögen zu haben scheint und seine Oberfläche, selbst erhitzt, nicht aufhört vom geschmolzenen Wachs benässt zu werden, so bleibt dieses ausgebreitet und zieht sich nicht in Wülsten zusammen; seine Gränzen sind also nach der Erkaltung nicht sichtbar.

*Magneteisenstein.* — Aus einem rhomben-dodecoëdrischen Krystall wurden drei Platten nach denselben Richtungen geschnitten. Die erste war  $1^{mm},75$  dick und einer ihrer Ränder gerade und einer Würfelfläche parallel, der Rest des Umrisses unregelmässig; ihr kleinster Durchmesser

befrug 28 Millimeter. Die zweite, von 2<sup>mm</sup>,25 Dicke, war unregelmäsig dreieckig von 20 Millm. Seite, die dritte war ein Rhombus von 22 Millm. Seite und einem Millm. Dicke. Alle diese Platten besaßen einige Ritzen. Die isothermen Curven zeichneten sich ziemlich scharf und waren kreisrund.

*Rothkupfererz.* — Ich operirte mit einer einzigen Platte, die einer Fläche des Rhomben-Dodecoëders parallel war. Ihre Dicke war 1<sup>mm</sup>,25, ihr Umrifs unregelmäsig hexagonal, ihr kleinster Durchmesser etwa 12 Millm. Beim Hindurchsehen war sie rubinroth und ziemlich homogen. Die isothermen Curven waren kreisrund, aber schlecht begrenzt.

*Bleiglanz.* — Eine Spaltfläche, 2 Millm. dick, rechteckig von 9 und 12 Millm. Die isothermen Curven kreisrund und sehr scharf. Der Bleiglanz verknistert leicht in der Wärme.

*Blende.* — Spaltfläche des Dodecoëders, 1<sup>mm</sup>,25 dick, 12 Millm. in Seite. Die isothermen Curven kreisrund und sehr scharf.

Das sind die Substanzen, mit denen ich experimentiren konnte. Vom *Granat* habe ich keine hinlänglich gesunde Krystalle angetroffen, um sie schleifen lassen zu können. Was das *Steinsalz* betrifft, so verknistert es bei der ersten Erwärmung. Der *Alaun* schmilzt in seinem Krystallwasser.

Die vorstehenden Resultate führen zu dem Schluss, dass in Krystallen des regulären Systems die isothermen Flächen mit der Wärmequelle concentrische Kugeln sind. Die Leistungsfähigkeit ist also gleich nach allen Seiten. Freilich könnte man einwerfen, dass das experimentelle Verfahren nicht scharf genug wäre, um schwache Unterschiede aufzudecken; allein anderseits ist schwer zu glauben, dass diese Unterschiede durch eine zufällige Coïncidenz für alle untersuchten Substanzen sollten ganz unmerklich geworden seyn. Diese unwahrscheinliche Voraussetzung kann ein durch alle Analogien unterstütztes Resultat nicht schwächen.

Krystalle des pyramidalen (viergliedrigen) Systems.

*Zinnstein.* — Die angewandten Platten waren von grossen, sehr scharfen und spiegelnden Krystallen abgeschnitten.

Die erste Platte, winkelrecht auf der Axe, 1<sup>mm</sup>,5 dick, ein regelmässiges Rechteck von 18 und 13 Millm. Seite; beim Hindurchsehen zeigten sie Adern von hellem und dunklem Braun. Die isothermen Curven waren Kreise, wie auf dem Schwefelkies, zeigten sich aber nur während der Schmelzung des Wachses gut.

Die zweite Platte, parallel der Axe, 0<sup>mm</sup>,50 dick, ein Rechteck von 10 und 16 Millm., regelmässig an drei Seiten. Sie war parallel der Fläche geschnitten, welche symbolisch durch  $h'$  bezeichnet wird <sup>1)</sup>; sie war ziemlich durchsichtig und von einem gleichförmigen blonden Farbenton. Die isothermen Curven zeichneten sich auf derselben nur wenig scharf nach dem Erkalten; ihre Ellipticität war ziemlich deutlich und ihr grosser Durchmesser lag parallel der Axe des Prismas (das Zinnoxyd ist ein attractiver Krystall). Aus eben angeführten Gründen würde das Verhältnis der Durchmesser schwer messbar seyn.

*Rutil.* — Ich untersuchte drei Platten. Die erste, winkelrecht auf der Axe, 1<sup>mm</sup>,5 dick, unregelmässig oval, im kleinsten Durchmesser 12 Millm. Die isothermen Curven waren Kreise, aber nach dem Erkalten wenig hervortretend, weil das Wachs beim Benässen der Platte sich ausbreitete.

Die zweite war nicht genau geschnitten; sie bildete mit den beiden winkelrechten Spaltbarkeiten Winkel von 18°38' und 72°12', so dass sie 16°55' gegen die Axe neigte und der Hauptschnitt Winkel von 5°37' und 12°11' bildete mit den Kanten (traces) dieser Spaltbarkeiten, die auf der Ebene der Fläche durch leicht erkennbare Linien bezeichnet waren. Diese Platte war 1<sup>mm</sup>,25 dick, ein unregelmässiges Trapez von 13 Millm. Höhe und 20 Millm. mittlerer Basis. Die isothermen Curven zeichneten sich ziemlich scharf, weil diese Platte sich besser als die erste poliren

1) *Minéralogie de M. Dufrénoy P. CXIII.*

liefs; sie waren elliptisch und ihre grosse Axe lag parallel dem Hauptschnitt (der Rutil ist ein attractiver Krystall). Ein Mittel aus zwei Versuchen gab 1,21 für das Verhältniss beider Durchmesser.

Die dritte Platte war genau parallel der Spaltbarkeit, 2<sup>mm</sup>,25 dick, von unregelmäsig dreiseitiger Form, im kleinsten Durchmesser 17 Millm. Die isothermen Curven waren Ellipsen, deren grösster Durchmesser mit der Axe der Figur zusammenfiel. Nach dem Mittel aus 5 Versuchen war das Verhältniss der Durchmesser 1,27.

Seit der Abfassung dieser Abhandlung habe ich den vorstehenden Krystallen noch den Idocras und das Quecksilberchlorür hinzugefügt.

*Idocras.* — Aus einem grossen Idocras vom Baikalsee, bestehend aus einer durchscheinenden hellgrünen Paste, die grünlich weisse opake Theile einschloß und die im Innern sowohl wie an der Oberfläche eine ziemlich grosse Zahl kleiner Höhlungen enthielt, wurden zwei Platten geschnitten. Die erste, winkelrecht auf der Axe, 3 Millm. dick, ein Quadrat von 18 Millm. Seite; die zweite, parallel der Axe, 3 Millm. dick, ein Rechteck von 18 und 22 Millm. Die isothermen Curven waren auf beiden sehr scharf. Auf der ersten waren es Kreise, auf der zweiten fast kreisrunde Ellipsen, deren kleinster Durchmesser parallel der Axe der Figur war und zum grössten, nach dem Mittel aus 10 Versuchen, im Verhältniss 100 : 106 stand.

Eine andere, der Axe parallele und vollkommen durchsichtige Platte wurde aus einem Idocras von Piemont geschnitten, den ich der Güte des Hrn. Biot verdanke. Sie war 1<sup>mm</sup>,25 dick, und rechteckig, 17 Millm. auf 9. Die Isothermen waren Ellipsen, deren kleinste der Axe der Figur parallele Durchmesser zu den grössten im Verhältniss 100 zu 113 standen, nach dem Mittel aus fünf Versuchen. Der Idocras ist ein attractiver Krystall.

Die verworrene Einnengung weisser, opaker und nicht krystallisirter Theile in das krystallisirte Mittel scheint also die Eigenschaft, welche man Doppel-Leistungsfähigkeit nen-

nen könnte, verringert und dem Zustand der Homogenität näher gebracht zu haben.

*Quecksilberchlorür.* — Aus einem künstlich durch Sublimation erhaltenen, großen und vollkommen durchscheinenden Krystall wurde eine, mit einer der Flächen parallele Platte geschnitten. Sie war 1<sup>mm</sup>,25 dick, ein Rechteck von 7 und 22 Millm. Seite, und gegen eins ihrer Enden an den Ecken schief abgestumpft durch die Zuspitzungsflächen. Die mit Wachs überzogene Fläche hatte ihren natürlichen Glanz. Die Isothermen waren Ellipsen, deren grosse Durchmesser parallel der Axe der Figur waren und zu den kleinen, nach dem Mittel dreier Versuche, im Verhältniss 132 : 100 standen. Das Quecksilberchlorür ist ein attractiver Krystall.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass in Krystallen des pyramidalen (viergliedrigen) Systems die isothermen Flächen Umdrehungsellipsoide in Bezug auf die Axe der Figur sind. Bei den meisten der untersuchten Substanzen ergab sich die Umdrehungsaxe als grösster Durchmesser der Fläche; doch ist dies vermutlich nur ganz zufällig.

#### Krystalle des rhomboëdrischen Systems.

*Kalkspath.* — Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich dargethan, dass beim Kalkspath (einem repulsiven Krystall) auf Platten winkelrecht gegen die Axe die isothermen Curven Kreise sind, dass sie auf zur Spaltbarkeit parallelen Platten sehr wenig verlängerte Ellipsen darstellen, deren grosse Axe in Richtung des Hauptschnitts liegt (diese Ellipticität, welche ich anfangs als zweifelhaft hinstellte, ist auf dünnen Platten, die ein sehr feines Loch haben, recht deutlich), dass endlich auf parallelen Platten mit dieser Axe die Curven Ellipsen sind deren Hauptdurchmesser, von denen der grössere der Axe der Figur parallel ist, im Verhältniss 100 : 111 stehen.

Ich wiederholte den Versuch mit einer parallelen Platte, fast von derselben Grösse wie die schon angewandte, aber von 5 Millm. Dicke und mit einem feineren Loche verse-

hen. Die mittelst des Kathetometers gemessenen Durchmesser fanden sich, im Mittel aus 5 Versuchen, im Verhältnis 1, 12.

*Quarz.* — Ich erinnere eben so daran, dass, wie ich gefunden, auf einer zur Axe winkelrechten Platte von Quarz (einem attractiven Krystall) die isothermen Curven Kreise sind und auf einer mit dieser Axe paralleler Platte Ellipsen, deren Durchmesser im Verhältnis 1000 : 1312 stehen, und von denen der gröfsere parallel ist der Axe der Figur.

Beim Quarz habe ich überdiess einen Versuch gemacht, der den Einfluss der ungleichen Leitungsfähigkeiten deutlich erweist. Die Platte, mit der ich operirte, war ein Rechteck von 35 und 40 Millm. Seite, und 8 Millm. Dicke. Ihre Ebene neigte 45° gegen die Axe des Krystals, so dass diese letztere auch denselben Winkel gegen den erhitzen Stift bildete, der durch die Platte gesteckt war. Als man die untere und die obere Seite mit Wachs überzogen hatte, bemerkte man, dass die Schmelzung auf beiden Seiten eiförmige Curven zeichnete, die symetrisch zum Hauptschnitt und excentrisch zur Wärmequelle waren, auch an den beiden Enden ihrer grossen Axe ungleiche Krümmung hatten, so, dass die gröfsere Krümmung sich an dem von der Wärmequelle entfernter Ende befand.

Diese Ovale lagen übrigens im umgekehrten Sinn auf den beiden Flächen, so dass man sie bis auf die Dissymmetrie fast als die beiden Grundflächen eines schiefen Cylin-ders nehmen konnte, dessen von dem erhitzen Metallstift gekreuzte Axe sich der Richtung der stärksten Leitungsfähigkeit nähern würde.

*Beryll.* — Ich operirte mit zwei Platten, einer auf der Krystallaxe winkelrechten und einer ihr parallelen. Die erste war 2 Millm. dick und im Sinn ihres kleinsten Durchmessers 20 Millm. breit. Sie war von abgerundeter Form, im Ganzen rein und durchsichtig, aber auf drei Vierteln ihres Umrisses eingeschlossen von einer 2 Millm. dicken, unvollständig krystallirten Kruste. Die von convergentem polarisirtem Licht erzeugten Ringe waren ziemlich regel-

mässig und das schwarze Kreuz im Allgemeinen wenig entstellt. Im parallelen polarisirten Lichte zeigte diese Platte eine analoge Constitution wie das schwach gekühlte Glas. Die isothermen Curven waren regelmässig kreisrund.

Die parallele Platte, welche auf einer der Kanten des sechsseitigen Prismas fast tangentiell geschnitten war, hatte eine Dicke von 2 Millm. und eine rechteckige Gestalt; die Länge der zur Axe parallelen Seite betrug 26 Millm., die der kleineren Seite 22 Millm. Der Krystall war im Ganzen rein, nur längs einem seiner Ränder zeigten sich einige schneeförmige gerade Fasern. Streifen von einem mehr oder weniger dunklerem Grün als der Rest der Masse und parallel der kleineren Seite des Rechtecks nahmen das ganze Feld dieser Platte ein. Obwohl in der Stetigkeit nicht unterbrochen, reflectirten sie doch etwas Licht und zeigten dadurch, dass die sechsseitige Säule durch Schichten von verschiedener Dichte und paralleler Lage mit der Basis gebildet war. Als man diese Platte im convergenten polarisirten Lichte beobachtete und die hyperbolischen Fransen bestimmte, die beim Darauflegen mit einer parallelen Quarzplatte von gehöriger Dicke entstanden, so zeigten sich dieselben in Gestalt von Curven, unterbrochen durch kleine, diesen Schichten entsprechende Absätze.

Diese Mängel an Homogenität, die man in fast allen Beryll-Krystallen wahrnimmt, scheinen nicht merklich auf die Fortpflanzung der Wärme einzuwirken, denn die isothermen Curven sind regelmässig Ellipsen, deren großer Durchmesser mit der Krystallaxe zusammenfällt (der Beryll ist ein repulsiver Krystall). Nach dem Mittel aus fünf Versuchen ist das Verhältniss der Durchmesser 1,11.

Um zu sehen, bis zu welchem Punkt der Aggregationszustand auf die Fortpflanzung der Wärme einwirke, unterwarf ich denselben Versuchen eine der Axe parallele Platte, die aus einem weissen opaken und ganz steinigen Beryll von Limoges geschnitten war. Diese Platte, 1<sup>mm</sup>,5 dick, von unregelmässiger Gestalt, hatte eine geradlinige Seite, gebildet von einer Fläche des Prismas, und ihr kleinster Durch-

messer betrug 20 Millm. Die isothermen Curven waren auch sehr regelmässig Ellipsen, deren grösster, der Krystallaxe paralleler Durchmesser zum kleinsten im Verhältniss 1085 : 1000 stand, was wenig von der ersten Zahl abweicht.

Der homogene *steinige* Zustand scheint also nicht dieselben Wirkungen auszuüben wie die Trübheit, welche durch verworrene Einnengung einer dem Krystall fremdartigen Substanz entsteht, wie am Idocras beobachtet wurde. Wir werden bald beim steinigen Feldspath dieselbe Eigenthümlichkeit wieder finden.

*Eisenglanz.* — Aus einem Eisenglanz-Rhomboëder schnitt man zur Axe winkelrecht, eine 2<sup>mm</sup>,5 dicke Platte, in Gestalt eines spitzen Dreiecks von 20 Millm. Seite. Die Substanz war unvollkommen homogen und polirte sich schlecht. Die Curven waren nahe kreisrund und schlecht begränzt, vor Alem nach dem Erkalten des Wachses.

Aus einem grosen Eisenglanz-Rhomboëder, der einen Theil einer Krystallgruppe bildete, sägte man eine zur Axe parallele und auf den Flächen der Grundform winkelrechte Platte, und zwar nicht bloß aus dem Krystall, sondern aus der ganzen Masse. Ihre Dicke war 1<sup>mm</sup>,25, ihr Umriss sehr unregelmässig und ihr kleinster Durchmesser 22 Millm. Leicht erkannte man in der Platte Stellen, die an Korn, Politur und Farbe verschieden waren. Die Substanz war also nicht vollkommen homogen.

Man bohrte zwei Löcher in die Platte, eins in der Mitte und eins näher dem Rande, nach dem Theile hin, welchen der grosse Krystall einnehmen müfste. Die isothermen Curven, welche sich ringsum diese Löcher bildeten, waren beständig in gleicher Weise orientirt, allein ihre Hauptdurchmesser waren nicht parallel. Dies beweist, dass die Krystallaxen nicht dieselben waren in der ganzen Masse.

Das geschmolzene Wachs benässt stets die Platte und bleibt auf deren Fläche ausgebreitet, die Umrisse verschwinden also beinahe durch Erkaltung und es ist daher unmöglich, das Verhältniss der Durchmesser zu bestimmen; allein

während der Schmelzung erkennt man die Ellipticität sehr deutlich. Der kleinste Durchmesser war der Krystallaxe parallel oder etwa  $32^{\circ} 30'$  geneigt gegen eine Fläche des primitiven Rhomboëders, das sich an einer Seite der Platte zeigte.

Der Eisenglanz zeigt also bis jetzt das zweite Beispiel eines abgeplatteten Umdrehungs-Ellipsoids.

*Korund.* — Die angewandte Platte war aus einem Kry-  
stall geschnitten, der eine unregelmäßige Pyramide von  
steinigem Ansehen bildete, aber eine ziemlich scharfe rhom-  
boëdrische Spaltbarkeit besaß. Ihre Richtung war nicht  
genau der Axe parallel und ihre Ebene neigte  $50^{\circ} 41'$  und  
 $35^{\circ} 48'$  gegen die anliegenden Flächen des Rhomboëders  
von  $86^{\circ} 13'$ . Daraus folgt, dass diese Platte  $7^{\circ}, 47'$  gegen  
die Krystallaxe neigte, und ihr Hauptschnitt einen Winkel  
von  $50^{\circ} 41'$  bildete mit den Durchschnitten einer der Rhom-  
boëderflächen und der Ebene der Platte.

Die isothermen Curven zeichneten sich schwach und  
erlöschten nach der Erkaltung; sie waren überdies wenig  
elliptisch, aber ihre kleine Axe lag, so weit sich beurthei-  
len ließ, parallel dem Hauptschnitt. Man wird bemerken,  
dass Eisenglanz und Korund als isomorph betrachtet wer-  
den können.

Aus den eben dargelegten Thatsachen ergibt sich of-  
fenbar, dass in den Krystallen des rhomboëdrischen Sy-  
stems wie in denen des pyramidalen die isothermen Flä-  
chen Umdrehungs-Ellipsoide in Bezug auf die Krystallaxe  
sind. In den meisten Fällen sind diese Ellipsoiden verlän-  
gerte; nur der *Idocras*, der *Eisenglanz* und der *Korund*  
zeigen bis jetzt das Beispiel eines abgeplatteten Ellipsoids.  
Diese entgegengesetzten Eigenschaften, die sich bis zu ei-  
nem gewissen Punkte mit denen vergleichen lassen, welche  
in der Optik die attractiven und die repulsiven Krystalle  
darbieten, scheinen fast unabhängig von diesen letzteren  
zu seyn, weil beim *Quarz*, *Quecksilberchlorür* und *Rutil*,  
also attractiven Krystallen, wie beim *Kalkspath* und *Beryll*,  
also repulsiven Krystallen, das thermische Ellipsoid ein ver-

längertes ist, während es beim *Korund* und *Idocras*, also repulsiven Krystallen, ein abgeplattetes ist, so gut wie beim *Eisenglanz*, den verschiedene Messungen der Winkel des Polarisationsmaximums ebenfalls unter die repulsiven Krystalle versetzen<sup>1</sup>). Man wird indefs bemerken, dass die Beispiele vom abgeplatteten Ellipsoïden sich bisjetzt nur unter den repulsiven Krystallen befinden, und die meist verlängerten den attractiven Krystallen angehören.

(Schluss im nächsten Heft.)

#### **IV. Ueber die Strahlungen glühender Körper und über die Elementarfärben des Sonnenspectrums;** *von Hrn. Melloni.*

(*Phil. Magaz. Ser. III. Vol. XXXII. p. 262* ursprünglich in der *Biblioth. universelle, Août 1847.*)

Unter den neueren wissenschaftlichen Erscheinungen findet sich eine Abhandlung des amerikanischen Professors I. W. Draper „Ueber die Erzeugung von Licht und Wärme“<sup>2</sup>), welche die besondere Aufmerksamkeit Derer zu verdienen scheint, die sich für die Fortschritte der Physik interessiren. In sehr sinnreicher Weise behandelt der Verfasser einige Fragen, die mit meinen eignen Untersuchungen über Licht und strahlende Wärme verknüpft sind. Beim Lesen dieser Arbeit, sind mir verschiedene Ideen eingefallen, die ich der Probe des Versuchs unterworfen habe. Eine Analyse der Abhandlung des Hrn. Draper, begleitet von einem kurzen Abriss dessen, was ich selber gethan, wird also, glaube ich für die Leser dieser Zeitschrift nicht ohne Interesse seyn.

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XX. p. 397* (*Annal. Er-gänz.-Bd. II. S. 560.*)

2) *Phil. Mag.* (1847) *Vol. XXX. p. 345*

Jeder weiß, daß die Wärme, wenn sie sich in Körpern anhäuft, diese zuletzt *glühend* macht, d. h. mehr oder weniger leuchtend und sichtbar im Dunklen. Ist die zum Zustand des Glühens erforderliche Temperatur immer dieselbe oder schwankt sie mit der Natur des Körpers? Wie hoch ist sie jedenfalls? Und welche Reihe von farbigen Lichtern entsendet eine gegebene Substanz, wenn sie in eine immer höhere Temperatur versetzt wird? Endlich, welch eine Relation besteht in verschiedenen Perioden des Glühens zwischen der Temperatur und der vom Körper ausgesandten Licht- und Wärmemenge?

Um diese Fragen zu lösen, deren einige schon von andern Physikern studirt worden sind, gebrauchte Prof. Draper ein Instrument, bestehend aus einem Platinstreifen, der durch Wirkung eines Volta'schen Stroms ins Glühen versetzt wurde. Der Streifen war senkrecht,  $1\frac{1}{3}$  Zoll lang,  $\frac{1}{20}$  Zoll breit, oben befestigt an einem Ständer, und unten ausgestreckt durch ein kleines Gewicht, versehen mit einem Kupferdraht, der in ein darunter gestellten Napf mit Quecksilber tauchte. Der elektrische Strom ward hergestellt, indem man das Quecksilber und das obere Ende des Platinstreifens verband mit den Polen einer Grove'schen Batterie, deren Stärke mittelst eines Wheatstone'schen Rheostats etwa eine Stunde constant gehalten wurde. Bei dieser Vorrichtung behielt der durch den Volta'schen Strom mehr oder weniger glühend gemachte Platinstreifen seine Geraadlinigkeit, indem der am Gewicht befestigte Kupferdraht mehr oder weniger tief in das Quecksilber tauchte. Um die Ausdehnung des Streifens zu messen, war an seinem freien Ende ein langer und sehr dünner horizontaler Hebel angebracht, in solcher Weise, daß der Befestigungspunkt sich demjenigen Ende des Hebels sehr nahe befand, der sich um einen Stift drehte, während das andere Ende vor einer getheilten Skale schwebte, und so wie das Gewicht mit dem Draht vermöge der Ausdehnung des Streifens herabsank, eine mehr oder weniger schiefe Lage gegen den Horizont annahm und an dem getheilten Bogen die gesuchten Größen anzeigen.

Die Temperaturen wurden dann in der Hypothese berechnet, dass sie der Ausdehnung des Platins proportional seyen, unter Anwendung des Coëfficienten von Dulong und Petit. Diese Berechnungen sind begreiflich leicht zu machen, wenn die Länge des Streifens und des Hebels, sowie die Lage ihres Befestigungspunkts bekannt sind. Bei dem von Draper angewandten Instrument entsprach jeder Grad des getheilten Bogens einer Erhöhung von  $115^{\circ}$  F. über die Temperatur der Luft.

Gesetzt nun, man beginne mit einem schwachen Strom, dessen Stärke mittelst des Rheostats allmälig vergrößert werde. Demgemäß erhöht sich die Wärme in dem Streifen und macht ihn endlich sichtbar rothglühend in dem dunklen Raum, in welchem die Versuche angestellt werden. Man beobachtet dann den Grad, auf welchem der Zeiger steht. Der Versuch ward mehrmals und mit Hülfe verschiedener Personen wiederholt (sie müssen einige Zeit im Dunklen verweilen, damit ihre Augen die erforderliche Empfindlichkeit erlangen) und aus dem Mittel aller Beobachtungen die Temperatur berechnet, bei welcher das Platin anfing rothglühend zu werden. Nach den Versuchen unsers Verfassers beträgt diese Temperatur  $977^{\circ}$  F. ( $420^{\circ}$  R.)

Um zu sehen, ob alle Substanzen bei gleichem Wärme-grad rothglühend werden, nahm Prof. Draper einen Flintenlauf, dessen Zündloch verschlossen wurde, und brachte so in denselben folgweise Platin, Messing, Antimon, Blei, Kalk, Marmor, Flußspath, Kohle aus Gasanstalten (*gas-carbon*), machte darauf den Flintenlauf im Feuer rothglühend und beobachtete aufmerksam den Moment, wo das Glühen des Laufes und der darin enthaltenen Substanz sich zu zeigen anfing. Zwischen beiden Erscheinungen konnte er keinen Zeitunterschied entdecken, denn der Flintenlauf und die untersuchte Substanz wurden, so wie die Temperatur stieg, gleichzeitig leuchtend und verloren auch zugleich diese Eigenschaft, wenn, nach Entfernung vom Feuer und Bringung in einen dunklen Raum, die Temperatur durch Ausstrahlung sank.

Es

Es ist zu bemerken wichtig, dass in einigen Fällen, z. B. beim Blei, die in der Röhre enthaltene Substanz erst einige Zeit nach dem Schmelzen glühend wurde; dies zeigt, dass die zum ersten Auftreten des Glühens erforderliche Temperatur nicht vom *starren* Zustand des zum Versuch genommenen Körpers abhängt, sondern bei allen Substanzen stattfindet, die sich bei 977° F. flüssig halten, ohne zu sieden. Von diesem Gesetz nimmt Prof. Draper den Flussspath und Marmor aus, da sie eher leuchtend werden. Diese Fälle gehören indes nicht in Wirklichkeit zu den betrachteten Erscheinungen, sondern zu denen der *Phosphorescenz*, welche, je nach der Natur der Substanz, einen niedrigeren Wärmegrad verlangen. Ich füge hinzu, dass man, bei Betrachtung der Aufgabe unter allgemeinem Gesichtspunkt, auch diejenigen Fälle ausnehmen muss, bei welchen die Lichtentwicklung aus chemischen Verbindungen erfolgt.

Diese beiden Ausnahmen lassen sich indes durch die Qualität der zuerst erscheinenden Farben erkennen. So entsendet der kohlensaure Kalk im Moment, wo er sichtbar wird, ein weisses Licht, und der Flussspath ein blaues. Der Schwefel erscheint gelb, wenn er sich chemisch mit Kupfer verbindet, und blau, wenn er sich mit Sauerstoff vereint. Einige ausgezeichnete Physiker, unter andern Hr. Biot, nehmen an, das zuerst von glühenden Körpern entstande Licht sey von letzterer Farbe, und sie erklären dies nach den Principien einer jetzt fast allgemein verlassenen Theorie<sup>1)</sup>). Wir werden gegenwärtig sehen, was wahrscheinlich die Ursache der verschiedenen Farben sey, die aus phosphorescirenden oder in chemische Verbindung tretenden Körpern entstehen. Wir wollen bloß bemerken, dass die von Hrn. Biot erwähnte Farbe bei Flammen vorkommt; und dass diese Fälle von Verbrennung, als zur Klasse der chemischen Verbindungen gehörend, sorgfältig unterschieden werden müssen von dem Glühen im eigentlichen Sinne, welches, wie schon gesagt, unmittelbar und

1) Biot, *Traité IV.* p. 617.

lediglich aus einer Temperatur-Erhöhung im Körper ent-springt und immer mit einem rothen Lichte anfängt.

Was den genauen Grad dieser Temperatur betrifft, so sind die Einwürfe, welche man gegen die von unserem Verf. angewandte Methode erheben könnte, von sehr ge-ringem Belang; vergleicht man die Resultate, zu denen er gelangte, mit denen von Wedgewood und Daniell er-haltenen, so beläuft sich der Unterschied nur auf  $30^{\circ}$  im Plus für den ersten Fall, und auf  $3^{\circ}$  im Minus für den zweiten. Die Unterschiede sind viel grösser, wenn wir seine Resultate mit den Deductionen von Davy und Newton vergleichen, welche  $812^{\circ}$  und  $635^{\circ}$  ergaben; allein diese Zahlen, und besonders die letztere, wurden durch zu unvoll-kommne Methoden erhalten, als dass sie zuverlässig seyn sollten. Die von unserem Verf. gegebene Zahl  $977^{\circ}$  F. muss also dem Wärmegrad sehr nahe kommen, welcher das erste Erlühen der Körper bewirkt.

Nach dem Studium dieser ersten, schon von andern Physikern untersuchten Aufgabe eröffnet Prof. Draper ein ganz neues Feld der Forschung, indem er die Natur der Farben untersucht, welche ein glühender Körper bei stei-gender Temperatur entwickelt.

Zu dem Ende nimmt er ein Prisma von reinem Flint-glas und stellt es in einem gewissen Abstande von dem Platinstreifen senkrecht auf, nachdem er zuvor an dem Ort, den das Platin einnehmen soll, eine Metallplatte mit ei-nem senkrechten Spalt von gleicher Grösse wie dieses angebracht und durch denselben ein Bündel Tageslicht geleitet hat. Das aus dem Durchgang dieses Bündels durch das Prisma entstehende Spectrum wurde mit einem kleinen, mit Mikrometerfäden versehenen Fernrohre aufgefangen und in seinen einzelnen Theilen sorgfältig untersucht, um genan die Lage der Fraunhofer'schen dunklen Linien zu be-stimmen. Dann wurde der Platinstreifen an denselben Ort gebracht und die Beobachtung der Spectra vorgenommen, die derselbe zu verschiedenen Zeiten des Glühens erzeugte. Aus dieser ergab sich, dass das erste in vollkommer Dun-

kelheit sichtbare Spectrum einer Temperatur von  $1210^{\circ}$  F. entspricht, und sich von der Linie *B* bis zur Linie *F* erstreckt. Das zweite Spectrum entsteht bei einer Temperatur von  $1325^{\circ}$  F., beginnt sehr nahe mit derselben Linie *B* und endigt an der Linie *d*. Das dritte entsteht bei einer Temperatur von  $1440^{\circ}$  F., scheint etwas näher an der Linie *A* zu beginnen und geht ein wenig über *G* hinaus. Das vierte endlich, einer Temperatur vom  $2130^{\circ}$  F. entsprechend, fängt noch näher bei *A* an und erstreckt sich bis zur Linie *I*.

Mit anderen Worten, das Spectrum des Platinstreifens, welches dem rothen Ende des prismatischen Spectrums entspricht, ist anfangs sehr kurz und enthält nur die weniger brechbaren Farben; so wie aber die Temperatur steigt, dehnt sich das Spectrum des Glühens gegen das violette Ende hinaus, erlangt die mehr brechbaren Farben und zuletzt alle Farben und die ganze Ausdehnung des Sonnenspectrums, mit Ausnahme der äußersten Strahlen an beiden Enden, die offenbar wegen ihrer ungemeinen Schwäche dem Beobachter entgehen. Dieselbe Ursache (Unwahrnehmbarkeit wegen Mangels an Lichtstärke) macht, dass das erstere Spectrum am rothen Ende etwas kürzer erscheint als das letzte; da die wenigst brechbaren Strahlen dieser Farbe selbst beim Sonnenspectrum zu schwach sind, dass wir sie nicht wahrzunehmen vermögen, sobald sie nicht an einem gänzlich finstern Ort abgeschieden sind, so müssen sie um so vielmehr dem Beobachter unsichtbar bleiben, wenn das Spectrum aus so schwachen Leuchtkräften, wie die in den ersten Zeiten des Glühens, entspringt.

Für ein vollkommen empfindliches Auge würden alle Längenveränderungen offenbar nur in Richtung der brechbareren Strahlen stattgefunden und alle Spectra mit der äußersten Gränze der rothen Strahlen begonnen haben.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt, dass, wenn das Glühen eines Körpers durch Erhöhung seiner Temperatur lebhafter und glänzender wird, nicht nur eine Vergrößerung der Intensität des resultirenden Lichts, sondern auch eine in der Mannigfaltigkeit der dasselbe zusammensetzenden

elementaren Farben stattfindet; überdies erfolgt ein Zusatz von desto brechbareren Strahlen als die Temperatur des glühenden Körpers höher ist. Hierdurch ist also eine innige Analogie zwischen der allmäßigen Entwicklung von Licht und der von Wärme festgestellt. In der That, so wie ich mich selbst von dem unmittelbaren Durchgang jeder Art von strahlender Wärme durch Steinsalz überzeugt hatte, bemühte ich mich mittelst dieser schätzbarer Eigenschaft die Brechung der Wärme aus verschiedenen Quellen zu studiren; und ich entdeckte, dass die Strahlungen, welche aus Quellen von hoher Temperatur herstammen, mehr brechbare Elemente enthalten, als die aus nicht so heißen Quellen.

Nachdem Prof. Draper hervorgehoben, wie sehr wichtig für die Theorie von der Identität der Wärme- und Lichtstrahlen die Analogie oder vielmehr absolute Gleichheit ist, die zwischen seinen und meinen Versuchen über das successive Auftreten der elementaren Strahlen existirt, geht er weiter, um zu untersuchen, nach welchem Gesetz die Licht- und Wärmestrahlungen wachsen mit steigender Temperatur der Wärmequelle.

Bouguer hat gezeigt, dass ein Unterschied von einem Sechszigstel in der auf das Auge wirkenden Lichtmenge unmerklich ist, und dass also dieser Bruch die Gränze der wahrnehmbaren Veränderungen darstellt. Hieraus folgt, dass wir Unterschiede in der Licht-Intensität, wenn sie auch im Geringsten den sechzigsten Theil der ganzen Grösse übersteigen, leicht wahrnehmen. Sey z. B. vor dem rothglühenden Platin oder der sonstigen Lichtquelle ein opaker Cylinder aufgestellt und ein Blatt weisses Papier in solcher Entfernung gehalten, dass seine Fläche überall von dem Licht des scheinenden Körpers beleuchtet werde, mit Ausnahme derjenigen Theile, auf welche der Schatten des Cylinders fällt. Sey ferner eine Lampe versehen mit einer Metallröhre, in welcher sich ein kleines Loch befindet, und fallen die zu diesem Loche hinausgehenden Strahlen auf das Papier, das beleuchtet ist von der Lichtquelle, deren In-

tensität wir messen wollen. Nähre man die Lampe allmälig bis der Schatten des Cylinders nicht mehr sichtbar ist; wiederhole man diesen Versuch in jedem der einzelnen Fällen, die man miteinander zu vergleichen wünscht, und messe jedesmal den Abstand der Lampe vom Papier. Dann ist klar, dass die gesuchten Werthe im umgekehrten Verhältniss der gefundenen Zahlen stehen.

Diese von Bouguer zur Bestimmung der relativen Intensitäten verschiedener Lichtquellen erfundene und von Draper zur Messung der Lichtmengen, die von einem auf verschiedene Grade des Glühens gebrachten Platinstreifen ausgesandt werden, angewandte Methode ist die einzige, bei welcher wir auf ein erfolgreiches Resultat hoffen können. Die unter dem Namen der Rumford'schen so wohl bekannte Methode der Gleichheit der Schatten würde bei den Untersuchungen des gelehrten Amerikaners unsichere Data geliefert haben, weil es schwierig gewesen wäre, die zufällige grüne Farbe des durch die gelben Strahlen der Lampe beleuchteten Schattens genau zu vergleichen mit dem rothen Licht des glühenden Metalls.

Was die Messungen der strahlenden Wärme betrifft, so geschahen sie mittelst des Thermo-Multiplicators, jenes bewunderswürdigen Instruments, welches der Wissenschaft so viele neue Eigenschaften der Wärmestrahlungen aufgedeckt hat und noch so viele ausgezeichnete Dienste leistet. Prof. Draper brauchte nur in einem gewissen Abstande von seinem Platinstreifen eine thermo-elektrische Säule aufzustellen und für jede Phase des Glühens die Ablenkung des Galvanometers zu beobachten, um die gesuchten Grössen zu bestimmen. Auf diese Weise erhielt er die Zahlen, welche die folgende Tafel in drei Spalten enthält. Die erste dieser Spalten enthält die Temperaturen für jeden Grad der Ausdehnungsskale, beginnend mit dem Punkt des Glühens; der Unterschied zwischen den successiven Gliedern dieser Reihe ist demnach constant und gleich  $115^{\circ}$  F. Die zweite und dritte Spalte geben die entsprechenden Licht- und Wärmemengen. Es ist fast überflüssig hinzusetzen, dass

die Einheit des Lichts ganz unabhängig ist von der Wärme, und dass die ähnlichen unabhängigen Einheiten nicht auf denselben Punkt der Skale beziehbar sind.

Temp. d. Platins	Lichtstärke	Wärme- stärke	Temp. d. Platins	Lichtstärke	Wärme- stärke
980		0,87	1900	0,34	6,80
1095		1,10	2015	0,62	8,60
1210		1,50	2130	1,73	10,00
1385		1,80	2245	2,92	12,50
1440		2,20	2360	4,40	15,50
1555		2,80	2475	7,24	
1670		3,70	2590	12,34	
1785		5,00			

Die Zahlen der beiden letzten Kolumnen zeigen augenfällig, dass die Zunahme beider Agentien, obwohl anfangs schwach, zuletzt sehr rasch wird; daraus folgt, dass die Strahlungen des Lichts und der Wärme in dem *Fortschreiten der Quantität* dieselbe Analogie befolgen, welche wir schon im *Fortschreiten der Qualität* beobachtet haben.

Dieser parallele Gang der beiden Agentien scheint die Meinung des Verfassers in Betreff der Natur der Licht- und Wärmestrahlen, so wie der verschiedenen chemischen und physiologischen Wirkungen der Sonne und der irdischen Licht- und Wärmequellen gänzlich verändert zu haben. Der Eingang zu seiner Abhandlung enthält hierüber folgende Stelle:

„Da die nun zu beschreibenden Versuche zu einigen auffallenden und vielleicht unerwarteten Analogien zwischen Licht und Wärme führen, so empfehlen sie sich unserer Aufmerksamkeit, indem sie auf die Frage über die Identität dieser Wesen hindeuten. Wie bekannt, war ich ehemals des Glaubens, dass nicht nur zwischen diesen, sondern auch zwischen den übrigen Imponderabilien wesentliche Verschiedenheiten existiren; und ich kann daher wohl sagen, dass ich, als ich diese Untersuchung begann, ganz andere Resultate von ihr erwartete, als sie wirklich lieferte.“

Unmittelbar nach den Versuchen über die gleichzeitige Entwicklung der Licht- und Wärmestrahlungen in dem Pla-

tinstreifen bei verschiedenen Stufen des Glühens setzt der Verfasser hinzu: „Ich kann mich hier über die merkwürdige Analogie zwischen Licht und Wärme, welche diese Versuche aufdecken, nicht mit zu vieler Emphase aussprechen. Der Gang der Erscheinungen in allen ihren Hauptpunkten ist derselbe in beiden Fällen. Der rasche Anwuchs des Effects, so wie die Temperatur steigt, ist beiden gemein. Und wir dürfen nicht vergessen, dass wir beim Lichte die Effecte nothwendig durch einen Apparat messen, der besondere Eigenthümlichkeiten besitzt. Das Auge ist unempfindlich für Strahlen, die nicht innerhalb gewisser Gränzen der Brechbarkeit liegen. Bei diesen Versuchen wird erfordert die Temperatur des Platins fast bis 1000° F. zu steigern, ehe wir die ersten Spuren von Licht entdecken können. Messungen, unter solchen Umständen erhalten, sind abhängig von der physiologischen Wirkung des Gesichtsorgans selber, und daher wird ihre Analogie mit den durch das Thermometer erhaltenen auffallender, weil wir schwerlich vorausgesehen hätten, dass sie so vollständig seyn würden.“

Nach der zweiten Reihe von Versuchen über die Qualität der bei steigender Temperatur des Metalles ausgesandten Strahlen kritisirt Prof. Draper einige der That-sachen, auf welche Sir D. Brewster seine Meinung gründet, dass in jedem Theile des Spectrums rothe, gelbe und blaue Strahlen vorhanden seyen. Diese Kritik erlangt um so mehr Wichtigkeit, seit Hr. Airy (*the Astronomer Royal of England*) die Schlüsse Sir D. Brewster's bestritten und durch mehrere von ihm angestellte Versuche die Ansicht unterstützt hat, dass jedem Element des Spectrums eine besondere Farbe entspreche.<sup>1)</sup>

„Da (bei dem Versuch, bei welchem ein Metall glüht), sagt Prof. Draper,“ die Lichteffecte ohne Zweifel aus einer schwingenden Bewegung der Platintheilchen entstehen, so scheint aus den vorhergehenden Betrachtungen zu fol-

1) S. Airy's Aufsatz in d. Ann. Bd. 71. S. 893. und Brewster's Erwiderung, ebendaselbst S. 397.

gen, dass die Schnelligkeit dieser Schwingungen mit der Temperatur zunimmt<sup>1</sup>). Bei dieser Bemerkung leitete mich der Satz, dass „zu einer besonderen Farbe immer eine besondere Wellenlänge gehöre, und zu einer besonderen Wellenlänge immer eine besondere Farbe“; allein dieser Satz ist durch die von Sir D. Brewster unternommene Zerlegung des Spectrums mittelst absorbirender Medien geradezu umgestoßen worden, indem dieser ausgezeichnete Physiker gezeigt hat, dass Roth, Gelb und Blau, folglich auch weißes Licht, in jedem Theil des Spectrums vorhanden ist. Dieses muss bei Anwendung eines Prisma, dessen brechende Fläche eine beträchtliche Grösse hat, nothwendig stattfinden; denn es ist klar, dass ein nahe der Schneide und ein nahe der Basis auffallender Strahl, nach ihrer Dispersion, verschiedene Spectra auf dem Schirm abmalen werden, und die Farben des einen nicht mit denen des andern zusammenfallen können, sondern sie überdecken müssen. In einem solchen Spectrum muss also eine allgemeine Vermischung der Farben stattfinden; allein dürfen wir nicht fragen, ob bei Anwendung eines Elementarprismas noch daselbe geschehen werde, ob bei Bedeckung der Vorderseite des Prismas durch einen Schirm, der bloß einen schmalen Schlitz parallel der Axe des Prismas entblößt ließe, noch jede Farbe in jedem Theil des Spectrums vorgefunden werde, wie in Sir D. Brewster's Versuch? Hr. Melloni hat gezeigt, wie sehr derselbe Umstand die Erscheinungen der strahlenden Wärme complicirt, und es ist ein sehr nahe liegender Verdacht, dass der hier bezeichnete Effect in analoger Weise auch bei den Licht-Erscheinungen vorkommen müsse<sup>2</sup>).

1) Dieser Ausspruch darf nicht absolut genommen werden, sondern nur relativ, in Bezug auf die neuen Strahlen, welche eine gegebene Temperatur den bereits im Spectrum vorhandenen hinzusetzt. (Melloni)

2) Sir David Brewster hat dem Prof. Draper Folgendes erwidert. — „Da meine Versuche nicht mit Spectris, gebildet auf Schirmen durch Prismen von grossen brechenden Flächen, angestellt wurden, so unterliegen sie nicht diesem Einwurf, wenn er auch sonst wohl begründet

Ich muss hier bemerken, dass die (in der Kritik erwähnte) optische Complication wirklich stattfindet, wie sich klar beweisen lässt; gerade dieser Umstand führte mich zur Entdeckung der Irrthümer, welche bei Bestimmung der Temperaturmaxima in Spectris verschiedener Substanzen begangen worden sind. Damit hierüber kein Zweifel bleibe, will ich aus der Abhandlung, die am 24. Nov. 1843 d. K. Akademie überreicht wurde, die bezügliche Stelle zusetzen.

„Man überziehe eine der drei Seiten eines gewöhnlichen Glasprismas mit einer Lage Tusch, lasse sie trocknen und theile sie dann in drei gleiche Portionen rechtwinklig auf der Axe. Nun entferne man mit einem Federmesser die Tusche von der mittleren Portion, und auch auf einem Streifen von 4 bis 5 Millimetern Breite an den Seiten der beiden anstossenden Portionen, so dass die beiden, vom Tusche entblößten Streifen an gegenüberstehenden Seiten liegen, und durch ihre Vereinigung mit dem mittleren eine Art von Z bilden. Begreiflich wird ein Bündel Sonnenlicht, welches durch ein so vorgerichtetes Prisma geht, drei Farbenbilder neben einander geben; das mittlere wird sehr hell seyn, weil es aus dem vom Tusche ganz entblößten Theil des Prisma entspringt; die beiden andern, die von den seitlichen Streifen herrühren, werden dagegen blässer seyn. Man wird auch einsehen, dass das mittlere Bild oder Spectrum jedes seiner Enden an den Gränzen eines der Enden der Seitenspectra zu liegen hat, und dass, wenn z. B. sein rothes Ende in gleicher Linie liegt mit dem rothen

wäre. Die von mir angewandten Spectra waren so rein und frei von aller Beimischung, dass sie die Fraunhofer's dunklen Linien deutlich sehen ließen, und die Resultate waren genau dieselben, wenn die brechende Fläche des Prismas auf die möglich kleinste Dimension zurückgeführt wurde.

Meine Zerlegung des Spectrums durch Absorption widerstreitet also nicht indirect den Satz, „dass eine besondere Farbe immer zu einer besonderen WWellenlänge und eine besondere WWellenlänge immer zu einer besonderen Farbe gehört“, wie Dr. Draper den bekannten Satz von Sir Isaac Newton ausdrückt, sondern widerspricht ihm direct und stößt ihn völlig um.“ — Phil. Mag. Juni 1847 p. 462.

Ende des linken Spectrums, sein violettes Ende in gleicher Linie mit dem violetten Ende des rechten Spectrums liegen wird, und so umgekehrt. Was die beiden andern Enden der Seitenspectra betrifft, so werden sie nicht den Enden des mittlichen Spectrums entsprechen, sondern irgend einer der innern Farben, und sie werden offenbar desto entfernter davon seyn, als die Breite der entblößten Streifen geringer ist im Verhältnis zur Breite des Prisma. Bei einem meiner Versuche, angestellt mit einem gleichseitigen Prisma von Kronglas, dessen Breite 24 Millimeter betrug, während die seitlichen Streifen 5 breit waren, fand ich, in einem Abstande von 2 Metern, dass das rothe Ende des linken Spectrums in einer Linie lag mit dem oberen Theil der gelben Farbe des mittlichen Bildes und das violette Ende des rechten Spectrums in einer Linie mit dem Blau desselben Bildes. Ein eben so vorgerichtetes Wasserprisma, dessen brechender Winkel  $79^\circ$  betrug, gab analoge Resultate. In dem einen, wie dem andern Falle lag das rothe Ende des linken Spectrums in gleicher Linie mit dem Grün des mittlichen Bildes, als die Beobachtung in einem Meter Abstand vom Prisma angestellt wurde.“

„Nun denke man sich den mittleren entblößten Theil unseres Prismas getheilt in eine Reihe longitudinaler Elemente, jedes von gleicher Breite mit den seitlichen Streifen. Offenbar wird jedes dieser Elemente ein gebrochenes Bild geben, ähnlich den beiden blassen Spectris, die aus den seitlichen Streifen entstehen, und die beiden letzten Bilder werden gleichsam die Fortsetzungen dieser Spectra seyn. Das Roth und das Violett, welches man neben dem Gelb und Blau des mittlichen Spectrums sieht, existiren also gleichfalls in diesem mittlichen Spectrum und gehören zur Zusammensetzung seiner Farben. Dies Argument ist unwiderleglich; es thut dar, dass die Abstufungen des von dem mittleren Theil gebildeten Spectrums, statt völlig oder nahe völlig rein zu seyn, verschiedene Farben enthalten müssen“<sup>1)</sup>.

1) *Museo di Scienze, Lettere ed Arti, Vol. I. Fasc. I. Napoli, 1843.*  
*Biblioth. univers., 1844, Vol. XLIX, p. 141.*

Schon im J. 1843 habe ich gezeigt, dass die Farben, welche man mit gewöhnlichen Prismen in Abständen kleiner als zwei Meter erhält, zusammengesetzt sind aus einer Mischung von Farben, die den Spectris der verschiedenen Elementarstreifen des Prismas angehören, und dass das Roth, das Violett, und folglich alle übrigen prismatischen Farben der beiden äußersten Elemente, dem Centrum desto näher liegen, je näher dem Prisma die Beobachtung gemacht ist. Nun ist bei dem Versuch des Hrn. Brewster das Prisma sehr dicht am Auge; das hiebei erhaltene Spectrum muss also nothwendig aus sehr unreinen Farben bestehen, und die Farbe, welche in einer gegebenen Zone erscheint, die ihre vorwaltende Farbe durch Absorption verloren hat, gehört nicht zu einem Strahl von gleicher Brechbarkeit mit der absorbierten Farbe, sondern zu Farben der Elementarspectra der oberen oder unteren Theile des Prismas.

Um dies direct zu erweisen, habe ich den Fundamental-Versuch des Hrn. Brewster wiederholt. Er besteht bekanntlich darin, dass man zwischen das Auge und das Spectrum, welches durch das gebrochene Bild eines durch das Prisma gesehenen hellen Gegenstands gebildet wird, einen durch Kobaltoxyd tief blau gefärbten Glasstreifen einschaltet. Das Spectrum war gebildet aus dem Licht einer kreisrunden, zehn Millm. im Durchmesser haltenden, Oeffnung einer Metallplatte, die sich im Fensterladen eines verfinsterten Zimmers befand. Das Prisma war von Flintglas, gleichseitig, 25 Millm. breit, und hinreichend rein, um die dunklen Linien Fraunhofer's deutlich zu zeigen. Gehalten an einem Ende von seinem Stative, war es 15 Fuß vom Fenster, horizontal in der Lage des Ablenkungs-Minimum, befestigt. Seine Vorderfläche war auf einem Drittel ihrer Erstreckung mit Tusch überzogen. Aus der Mitte dieser geschwärzten Zone, von einem Ende zum andern, war ein horizontaler, etwa ein Millimeter breiter, Streifen entblößt worden. Das blaue Glas bedeckte nur zwei Drittel des Prismas, gerechnet von dem bemalten Ende.

Nachdem diese Vorrichtungen gemacht, beobachtete ich das Bild der Oeffnung successive durch den unbelegten

Theil des Prismas und durch die beiden Portionen, vor welchem das blaue Glas angebracht war. Die erste Beobachtung gab mir das normale Spectrum, die zweite, nach der Brewster'schen Methode gemacht, lieferte ein complexes Spectrum; die dritte endlich ein Spectrum, entstehend aus einer kleinen Portion, welche als das mittlere Longitudinal-Element des Prismas betrachtet werden kann. Als ich nun das erste Bild mit dem zweiten verglich, gewahrte ich die hellen und dunklen Zonen, welche von Herschel so gut beschrieben sind. Beim Vergleiche des dritten Bildes mit dem zweiten bemerkte ich, daß die hellen Zonen, welche zu dem *Elementar-Spectrum* gehörten, viel schärfer, obwohl weniger intensiv, viel schmäler waren, auch durchzogen von dunklen Zonen, viel tiefer und breiter und mit auffallenderen Umrissen als die des Spectrums, welches von dem unbemalten Theil des Prismas herkam. Durch einen comparativen Blick auf die drei Bilder konnte ich mich leicht überzeugen, daß die Farbenunterschiede zwischen dem zweiten und dritten Bilde den Farben entsprachen, von denen Sir D. Brewster meint, sie hätten gleiche Brechbarkeit mit den absorbirten Farben. In seinem Spectrum z. B. ist das normale Orange ersetzt durch eine dunkle Zone, in die einerseits das Roth und andererseits das Gelb eingreift, woraus er auf das Daseyn dieser beiden Farben im Orange schließt. Diese Eingriffe (*invasions*) des Gelb und des Roth existiren nun in meinem Elementar-Spectrum nicht, *vielmehr ist darin der ganze, dem Orange entsprechende Raum eingenommen von einer dunklen Zone; das diese Zone begränzende Roth und Gelb des Spectrums, welches von dem ganzen mittleren, mit dem blauen Glase bedeckten Theil des Prismas erzeugt wird, sind daher unabhängig von diesem Spectrum und gehören zu Spectris von elementaren Schichten, die über und unter der intermediären Linie liegen.*

Dieser letzte Schluss ist jedoch nicht einwurfsfrei. Denn in einem dunklen Raum hat der Beobachter nothwendig eine sehr erweiterte Pupille und er sieht mehr oder weniger undeutlich. Wenn er also ein Mal durch das unbelegte Prisma

blickt und ein anderes Mal durch einen begränzten Theil des Prisma, der schmäler ist als die Pupille des Auges, so kann es geschehen, dass die grössere Ausbreitung der durch das blaue Glas gegangenen Farben bei der ersten Beobachtung aus einem undeutlichen Sehen entspringe, und nicht aus einem wirklichen Uebergreifen Farben der oberen und unteren Theile des Prismas. Diese Muthmaßung scheint um so gerechtfertigter, als nicht alle durch die prismatischen Elemente gebrochenen Strahlen von dem Beobachter wahrgenommen werden, sondern nur diejenigen, welche durch die Oeffnung der Pupille gehen.

Um zu ermitteln, ob dies wirklich die Ursache der Erscheinung sey, brachte ich rund um das kreisrunde Loch des Fensterladens vier schmale Streifen Zinnfolie an, und stellte sie so, dass sie eine vollkommen quadratische Oeffnung bildeten, deren Seiten horizontal und vertikal waren. Als ich nun vor dem Prisma einen Glasstreifen von dunklerem Blau als den früheren aufstellte, erblickte ich, bei successivem Hindurchsehen durch den mittleren und durch den partiell von Tusch entblößten Theil des Prisma, dass die beiden durch Dazwischensetzung des farbigen Mediums abgeänderten Spectra bestanden aus einem rothen, fast quadratischen Rechteck, dem eine breite dunkle Zone folgte, und aus einem sehr glänzend gelben Rechteck, dessen längere Seiten vertical standen, parallel der Länge des Spectrums. Darauf kam eine dunkle undeutliche Farbe, dann die blaue, deren Modificationen man hier nicht zu beachten braucht, da es nur auf die Farben- und Dunkelheits-Veränderungen des schon erwähnten, dem Gelb vorangehenden Raums ankommt.

Bei aufmerksamer Betrachtung der rechteckigen Form des in jedem dieser Spectra von den gelben Strahlen eingenommenen Raumes sieht man deutlich, dass er in dem *Elementar-Spectrum* weniger verlängert ist als in dem *zusammengesetzten Spectrum*. Nun kann das deutliche Sehen die Grösse des auf der Netzhaut erzeugten Bildes verringern und die Umrisse entschiedener und schärfer machen,

aber es kann nicht die Verhältnisse seiner Dimensionen abändern. Die kürzere Länge des gelben Rechtecks in dem Elementar-Spectrum muß also aus einer andern Wirkung entspringen als die, welche die Kleinheit der Oeffnung, durch welche das prismatische Bild beobachtet wird, auf das Sehen ausübt. Wir können daher nicht voraussetzen, daß die etwas gröfsere Schärfe und Lebhaftigkeit, welche die vertikalen Seiten vor den horizontalen voraushaben, zu dem in Rede stehenden Phänomen Veranlassung geben; denn jede in dieser Weise entstehende Veränderung würde in entgegengesetzter Richtung als der wirklich beobachteten geschehen. Denn da in Wirklichkeit die hellsten Bilder diejenigen sind, welche beim Uebergang aus dem verworrenen Sehen in das deutliche am meisten verkleinert werden, so müfste das gelbe Rechteck im Spectrum des Elementar-Prisma kürzer seyn in horizontaler als in vertikaler Richtung; dessen ungeachtet zeigt sich der Unterschied gerade in umgekehrter Weise. Die Verlängerung des gelben Rechtecks in dem mittleren Spectrum entspringt daher ohne allen Zweifel, gänzlich oder theilweise, aus einem partiellen Uebergreifen der gelben Strahlen der Spectra der ganzen Reihe von Elementar-Prismen, von welchen die Strahlen die erweiterte Pupille des Beobachters durchdringen. Dieses Uebergreifen findet rechtwinklig gegen die Axe des Spectrums statt, folglich bei der Anwendung meines Versuchs in senkrechter Richtung.

Die von Sir D. Brewster zum Bestimmen der Zusammensetzung des Sonnenspectrums vorgeschlagene Methode scheint mir daher für den beabsichtigten Zweck nicht geeignet, und so lange es nicht bewiesen ist, daß die Farben eines *vollkommen reinen* Spectrums sich durch ein nahe vor dem Prisma aufgestelltes Medium ändern und die Aenderung in jedem andern Abstande verbleibt, *muß das Daseyn verschiedener Farben in einem und demselben Transversal-Element des Spectrums als völlig hypothetisch betrachtet werden.*

Ich kann daher das Daseyn verschiedener Farben in ei-

nem und demselben Theil des Spectrums nicht länger zu geben. Ich halte es für bewiesen, dass jede besondere Farbe, die aus einem einzigen Strahl entspringt, eine eigene Schwingungsdauer und eine eigene Wellenlänge besitzt. Ich halte mit Newton die Farbe für ein characteristisches unterscheidendes Kennzeichen der verschiedenen Elemente, die in den Strahlen der Sonne und anderer leuchtender Körper enthalten sind, und die lediglich vermöge ihrer verschiedenen Brechbarkeit durch die Wirkung des Prisma von einander gesondert werden.

Indem wir so ein Zerlegungsmittel verwerfen, welches sich bis jetzt vielen Beifalls unter den Physikern erfreut hat, müssen wir uns erinnern, dass Sir David Brewster der Urheber vieler schönen und wichtigen Entdeckungen ist, deren Verdienst durch den eben gezogenen Schluss niemals herabgesetzt werden kann, so wenig wie die Irrtümer, welche Newton bei der *Diffraction* der Lichtstrahlen und bei deren *Dispersion* in verschiedenartigen durchsichtigen Körpern begangen hat, jemals den Ruhm schmälern können, welcher seinen anderweitigen optischen Untersuchungen und seiner Entdeckung der Gravitationslehre gebührt.

Kehren wir zu den Untersuchungen des Prof. Draper zurück. Ich sage, dass sie, wie andere bisher bekannte über Licht und strahlende Wärme, zu einer vollkommenen Analogie zwischen den allgemeinen Gesetzen dieser beiden grossen Agentien der Natur führen. Ich will hinzufügen, dass ich nach den Regeln der Philosophie die Theorie von ihrer Identität hier als die einzige zulässige halte, und dass ich selbst mich zu ihrer Annahme verpflichtet fühle, so lange nicht die Nothwendigkeit erwiesen ist, zwei verschiedene Principien zur Erklärung einer Reihe von Phänomenen zu nennen, welche mir bis jetzt einem einzigen Agens anzugehören scheinen.

Meine Vorstellung ist folgende. Bei schwacher Erwärmung schwingen die Theilchen der Körper langsam und erzeugen in dem umgebenden ätherischen Medium lange, unsichtbare Wellen. So wie die Temperatur steigt, nehmen

diese Schwingungen hauptsächlich an Grösse zu, ohne ihren Isochronismus zu ändern; allein einige derselben wachsen auch an Schnelligkeit. Dieser Anwuchs wird indefs bis nahe zum Punkt des Glühens nicht sehr deutlich. Dann beginnt eine Portion der wägbaren Theilchen schneller zu schwingen als der Rest, und sie erzeugt im Aether kürzere Undulationen, welche daher brechbarer sind und zum Theil sichtbar werden. Alle tragen dazu bei, die Stärke und Mannigfaltigkeit der Ausstrahlung zu erhöhen, bis zuletzt in der strahlenden Fluth aus Quellen von hoher Temperatur eine grosse Anzahl Elemente von leuchtender und dunkler Wärme vereinigt gefunden werden.

Es giebt jedoch gewisse Körper, bei denen der Zustand des Molecular-Gleichgewichts ein solcher ist, dass ihre Theilchen eine grosse Leichtigkeit zum Vibiren besitzen. Diese Theilchen erlangen weit vor dem Zeitpunkte des Glühens, insgesammt oder zum Theil, jene Geschwindigkeit des Oscillirens, aus welcher sichtbare Wärme entsteht. Diese Körper bilden die Classe der phosphorescirenden Substanzen.

Wenn ein Körper sich mit einem andern chemisch verbindet, so gerathen seine Theilchen in einem Augenblick in eine sehr heftige Vibrationsbewegung, und darauf mögen sie langsamere Schwingungen annehmen. Dies scheint bei den Flammen stattzufinden, die bei Verbrennung der Körper entstehen; sie beginnen fast immer mit einem blauen oder violetten Licht und werden dann weiss oder gelb.

Allein kehren wir zurück zu dem Fall, wo Licht und Wärme durch bloße Temperatur-Erhöhung entwickelt werden. Wir finden, dass Aetherschwingungen, die unfähig sind auf das Gesichtsorgan zu wirken, nicht bloß vorhanden sind in den Strahlungen, die aus heißen und dunklen Körpern herstammen, sondern auch in denen, welche aus leuchtenden Quellen entspringen. Diese unsichtbaren Strahlen sind nicht homogen, sondern von verschiedener Art, und in ihren specifischen Eigenschaften ganz analog denen der Farbe. Dies ist der Ursprung der sonderbaren Phänomene von chemischer und calorifischer Transmission und

Dif-

Diffusion, welche ich die Ehre hatte vor einigen Jahren der Akademie vorzulegen<sup>1)</sup>.

Schlieslich kann ich nicht umhin, meine Bewunderung auszusprechen, wie die Entdeckung einer Reihe von That-sachen, welche anfangs der Theorie von der Identität des Lichts und der Wärme entgegen zu seyn schien, jetzt die fundamentale Basis dieser Theorie geworden ist. Wer würde nicht im ersten Augenblick glauben, daß die Wärmestrahlen von ganz anderer Natur als die des Lichtes seyen, wenn er sieht, wie jene sich durch Substanzen von der größten Durchsichtigkeit in so verschiedenen Verhältnissen fortpflanzen, wie sie starkgefärzte Körper unmittelbar und in größerer Fülle als vollkommen klare Media durchdringen, wie sie sogar in gerader Linie durch ein vollkommen opakes Glas hindurchgehen? deswegenachtet sind diese sonderbaren Eigenschaften nothwendige Folgen von der mit verschiedenen Perioden der Aetherschwingungen verknüpften Wärme-Durchsichtigkeit und Wärme-Färbung der Körper. Niemand würde je die Identität von Licht und Wärme behauptet haben können, wenn nicht zuvor die Färbung beider Agentien, und die Eigenschaft der Fortpflanzung und Brechung aller dunklen Wärmestrahlen in starren Körpern erwiesen worden wäre.

**V. Bemerkungen über die Elementarfärben des Spectrums, in Erwiderung auf Hrn. Melloni; von Sir David Brewster.**

(*Phil. Magaz. Ser. III. T. XXXII. p. 489.*)

Nur mit bedeutendem Widerstreben bin ich veranlaßt, auf Hrn. Melloni's Kritik meiner Zerlegung des Spectrums, welche einen so großen Theil seines Aufsatzes im letzten Aprilheft des *Philosophical Magazine* einnimmt, zu antworten. Wäre diese Kritik von einer untergeordneteren Per-

1.) Sitzung vom 16. Nov. 1841 und 1. Febr. 1843.

son ausgegangen, so würde ich sie durch die wenigen Bemerkungen, die ich zu den analogen Betrachtungen des Dr. Draper gemacht habe, für hinreichend widerlegt halten; allein das hohe und wohl verdiente Ansehen, welches Hr. Melloni geniest, und das auffallende Zutrauen, welches derselbe in seine Schlüsse zu setzen scheint, machen es nothwendig, dass ich mehr thue als bloß aussprechen, dass sie unrichtig sind und, selbst wenn sie richtig wären, nichts zu schaffen haben mit den Ansichten, die sie umstossen sollen.

Hr. Melloni behauptet, er habe meinen *Fundamental-Versuch* wiederholt, welcher, wie er sagt, „bekanntlich darin bestehe, dass man zwischen Auge und Spectrum einen tief durch Kobaltglas blau gefärbten Glasstreifen einschaltet, etc.“; er beschreibt dann die Erscheinungen bei einem Spectrum, welches mit dem Lichte einer *kreisrunden Oeffnung* von *zehn Millimetern oder vier Zehnteln eines Zolls* im Durchmesser und mittelst eines gleichseitigen Prismas in der Lage des Ablenkungs-Minimum gebildet worden ist. *Niemals aber machte ich einen solchen Versuch und niemals würde ich an die Anwendung eines so gebildeten Spectrums gedacht haben.* Das von Fraunhofer beschriebene Spectrum wurde mittelst einer Oeffnung von einem *Funfzigstel-Zoll* in Weite erhalten; Wollaston gebrauchte eine Oeffnung von einem *Zwanzigstel-Zoll*, während Hr. Melloni eine von *zwanzig Funfzigsteln* anwendet, eine *zwanzig Mal grössere* als die *Fraunhofer'sche*, und eine *acht Mal grössere* als die *Wollaston'sche*! In einem solchen Spectrum musste also die Trennung der Farben weit unvollkommner seyn als in den von Fraunhofer, Wollaston und mir selbst studirten; die *gelben* und die *rothen* Strahlen mussten, wie es Hr. Melloni beobachtete, in das *Orange* eingreifen. Da diese Einmengung von Strahlen nicht bei Anwendung eines *schmalen Streifens vom Prisma erfolgte*<sup>1)</sup>), d. h. nicht in

1) Dieser schmale Streifen, „etwas mehr als ein Millimeter breit“ war in einer Lage Tusch auf einer Seite des Prismas gebildet. Da das Licht sehr schief auf das Prisma fiel, so reducirt sich ein Millimeter oder  $\frac{1}{2}$  Zoll

seinem *Elementar-Spectrum*, wie er es nennt, so schliesst er, dass meine Resultate von der Anwendung eines Prismas mit grosser Fläche herrührten und dass ich daher ein *complexes Spectrum* anwendete. Ich müfste mich eines Versuches schämen, hätte ich eine solche Oeffnung und ein solches Spectrum angewandt, wie Hr. Melloni gebrauchte. Ich kann ihm versichern, dass er die von mir auf diese Untersuchungen verwandte Zeit und Mühe, so wie die Weise, in welcher sie ausgeführt wurden, sehr gering angeschlagen hat.

Mit Recht befürchtend, dass die Erweiterung der Pupille und die daraus erfolgende Undeutlichkeit des Sehens auf seine eigenen Resultate von Einfluss gewesen, wiederholt Hr. Melloni den Versuch, welchen er den meinigen nennt, ich aber als solchen nicht anerkenne, mit einer *quadratischen Oeffnung* statt der *kreisrunden*. Was dächten wohl Fraunhofer, Wollaston und Young von dem Spectrum einer *quadratischen Oeffnung*, die in einem Kreise von 0,4 Zoll eingeschrieben ist<sup>1)</sup>). Doch verlassen wir die-

beinahe auf  $\frac{1}{40}$  Zoll, wenn man es mit dem Cosinus des Einfallswinkels multiplicirt. Divergirendes Licht, welches durch eine so enge Oeffnung geht, erzeugt Diffractionsfransen, die der Deutlichkeit und Reinheit des Melloni'schen Elementar-Spectrums Eintrag thun müfsten. Ich wiederholte meine Versuche mit Spectris, die viel deutlicher und reiner waren als irgend eins nach der Vorrichtung unsers Verfassers gebildetes seyn kann, und erhielt genau dieselben Resultate, welche in meiner ursprünglichen Abhandlung angegeben sind. Diese Spectra bildete ich mit den schönsten Glasprismen, sowohl einfachen als zusammengesetzten, so wie mit Steinsalz-Prismen von solcher Homogenität und Reinheit, dass beim Hindurchsehen die Substanz der Prismen unwahrnehmbar ist. Ich gebrauchte Prismen mit brechenden Winkeln von allen Größen, zum Theil von solcher, dass die blauen und violetten Strahlen nicht mehr zur Hinterfläche austraten; und mit allen diesen Prismen erhielt ich genau dieselben Resultate.

1) „Wenn, sagt Th. Young“, die Breite der durch das Prisma betrachteten Oeffnung etwas vergrößert wird, so „greift jede Portion in die benachbarten Farben ein und mischt sich mit ihnen“ etc. (*Lect. on Nat. Phil. I. Vol. I. p. 439.*) Hr. Melloni vergrößerte die Fraunhofer'sche Oeffnung von einem bis zu zwanzig Fünftelsteln eines Zolls und benutzte daher ein *gemischtes Spectrum*.

sen Einwurf und untersuchen das Experiment selbst. Er sagt, weitergehend, er sehe „ein *rothes fast quadratisches* Rechteck<sup>1)</sup>“, diesem folge eine breite dunkle Zone und dann ein sehr *lebhaft gelbes* Rechteck, dessen längere Seiten senkrecht und der Länge des Spectrums parallel seyen<sup>2)</sup>: darauf komme eine dunkle *undeutliche* Farbe, und nun das *Blau*“. Dieses *gelbe* Rechteck war in dem *elementaren* oder von dem schmalen Prisma gebildeten Spectrum mehr horizontal verlängert als in dem Spectrum des breiteren Prisma; und daraus schliesst Hr. Melloni, dass die grössere Verlängerung aus einem Uebergreifen der von dem breiten Prisma erzeugten Strahlen entspringe und nicht aus einem *undeutlichen Sehen*<sup>3)</sup>, weil in senkrechter Richtung keine Vergrösserung stattfindet. Er nimmt es als *sicher* an, dass ich ein breites Prisma angewandt habe, und schliesst daraus, ich hätte ein Spectrum von übereinandergreifenden Farben studirt. Ich läugne diese Voraussetzung, so gut wie die Folgerung.

Angenommen die longitudinale Ausdehnung der leuchtenden Rechtecke bei Melloni's Versuchen sey eine That-sache, so muss ich sie hauptsächlich der Weite seiner Oeffnung, und nächstdem der Irradiation zuschreiben; auch mag sie aus einer Undeutlichkeit des Sehens entsprungen seyn, oder aus einer ungewöhnlichen Menge schwimmender Filamente in der Glasfeuchtigkeit seines Auges.

Bei Beschreibung der Farbe seines Spectrums, nach Veränderung durch Absorption, erwähnt er eines *rothen* Recht-

- 1) Das Wort *fast* ist in der Geometrie unbekannt. Das prismatische Bild einer *quadratischen* Oeffnung kann nur dann ein *Quadrat* seyn, wenn alle durch diese Oeffnung gehenden Lichtstrahlen denselben Refractionsindex haben.
- 2) Dies ist uns ganz unverständlich; allein wir vermuthen, der Verfasser meine, dass das gelbe Rechteck länger war in Richtung der Länge des Spectrums als in senkrechter Richtung.
- 3) Melloni scheint nicht beachtet zu haben, dass die scheinbaren Größen heller Räume abhängig sind von der Irradiation, oder von der mit dem Helligkeitsgrade verschiedenen Ausbreitung des Bildes auf der Netzhaut.

ecks, dann einer *dunklen undeutlichen Farbe*, und endlich des *Blaus*. Nun fragen wir ihn, was er unter dunkler *undeutlicher Farbe* verstehe? Ist es *Gelb* oder *Grün* oder *gelbliches Grün*? Eine dieser Farben muss es seyn. Wenn es *gelbliches Grün* oder *grünliches Gelb* ist, dann müssen gewisse *gelbe* und *grüne* Strahlen, aus denen es zusammengetzt ist, dieselbe Brechbarkeit besitzen, welche ich ihnen beigelegt habe. Ist es *Gelb* oder *Grün*, warum dies nicht sagen? Ohne Zweifel ist diese *dunkle undeutliche Farbe* weder *Gelb* noch *Grün*. Wir glauben, oder muthmassen vielmehr (denn wir können nicht mit Sicherheit sprechen, da wir nicht genau wissen, was für Glas er anwandte), dass es ein *Grau* sey, d. h. ein *schmutziges Weiß*, bestehend aus *rothem*, *blauem* und *gelbem* Lichte, in keinem solchen Verhältnisse, um *weisses* Licht zu bilden.

Wir werden jedoch (*for the sake of argument*) annehmen, dass die Versuche unsers Verf. vollkommen richtig seyen, und in dem von ihm angewandten Spectrum ein Uebergreifen der Farben stattgefunden habe. Diese Annahme würde meine Zerlegung des Spectrums nicht im Geringsten afficiren. Hr. Melloni und Hr. Draper haben sicher das Original meiner Abhandlung in den *Edinburgh Transactions* nicht gelesen. Wissen sie, dass ich aus dem hellsten Theile des Spectrums ein *breites* Bündel *weissen* Lichtes abgeschieden habe? Wissen sie, dass ich dies in Spectris gethan, die durch Interferenz in dunkle und helle Portionen getheilt waren, wo keine Seitenstrahlen in die der Absorption unterworffene Portion eingriffen. Wissen sie, dass ich nahe bei der Fraunhofer'schen Linie C und bedeutend innerhalb des rothen Raums grünes Licht ange troffen habe? Haben sie diese Versuche wiederholt oder besitzen sie einen zu deren Wiederholung geeigneten Apparat? Ich glaube nicht; und ich bin überzeugt, dass die in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Versuche noch von keinem lebenden Physiker wiederholt worden sind.

Obgleich ich keine Neigung spüre, neue Gründe zur Stütze von Meinungen beizubringen, die ich für vollkom-

men einwurffrei halte, so will ich doch einige von Anderen beobachtete Thatsachen aufzählen, welche die Ansichten Derer, die den Gegenstand nicht experimentell untersuchen können oder wollen, berichtigen (*influence*) mögen.

Wollaston, bei seiner eleganten Untersuchung des Spectrums, welches aus Himmelslicht mit einer Oeffnung von 0,05 Zoll Durchmesser gebildet war, fand nur vier Farben: *Roth*, *Gelbgrün*, *Blau* und *Violett*. Er sah kein *Gelb*. Thomas Young belehrt uns, dass „er Wollaston's sehr interessanten Versuch mit vollem Erfolge wiederholt habe.“ Er nennt Wollaston's Beschreibung des Spectrums die „Berichtigung der Beschreibung des Spectrums“; und er ändert seine eigenen theoretischen Ansichten ab, indem er, wo er von den Farben handelt, welche den weniger brechbaren Theil des Spectrums zusammensetzen, *Roth* und *Grün*, an die Stelle von *Roth*, *Orange* und *Gelb* setzt<sup>1</sup>). An einem anderen Orte, wo er von Wollaston's Beobachtungen spricht, bemerkt Young: „Wollaston hat die Eintheilung des Spectrums in viel genauerer Weise bestimmt als es zuvor geschehen.... Das auf diese Weise gebildete Spectrum besteht nur aus vier Farben: *Roth*, *Grün*, *Blau* und *Violett*.... Innerhalb ihrer respectiven Gränzen variiren (*differ*) die Farben kaum in Qualität, aber sie thun es in Helligkeit, indem die grösste Lichtstärke in dem Theile des *Grün* liegt, welcher dem *Roth* am nächsten ist<sup>2</sup>).

Dieß ist die Zusammensetzung des Spectrums vom *Tageslicht* oder *Licht des blauen Himmels*. Es hat keinen *gelben* Raum<sup>3</sup>). Allein im Sonnenspectrum findet sich ein deutlich *gelber* Raum von bedeutender Breite zwischen dem

1) *Philosoph. Transact.* 1802 oder *Lect. on Nat. Phil.* Vol. II. p. 637 und 638.

2) *Philosoph. Transact.* Vol. I. p. 348.

3) Die ungemein schmale Linie von gelbem Licht, welche, nach Young, meistens an der Gränze des *Roth* und *Grün* geschen wird, und die Mischung, von der er sie herleitet, lasse ich außer Acht, weil deren Daseyn oder Nichtdaseyn keinen Einfluss auf meine Argumente hat.

*rothen* und dem *grünen* Raum, wie aus der schönen Zeichnung von *Fraunhofer* klar hervorgeht. Was ist nun aus diesem *gelben* Raum des *Tageslicht-Spectrums* geworden? Etwas (*something*) ist durch Reflection von dem Himmel oder den Wolken absorbirt, und dadurch das *gelbe* Licht auf *grünes* reducirt worden. Dieses Etwas ist eine Portion von *rothem* Licht, weil sich *erweisen* lässt und von *Wollaston* und *Young* bewiesen ist, dass *Roth* und *Grün* zusammen *Gelb* machen. Nun dieser *gelbe* Raum im *Sonnenspectrum*, und *gelbgrün* gemachte im *Tageslicht-Spectrum* kann in seinem *grünen* Zustand durch verschiedene Absorbentia wiederum *gelb* gemacht werden<sup>1)</sup>), auch *gelbweis* und *weis*. Es folgt also aus *Fraunhofer's*, *Wollaston's* und *Young's* eigenen Beobachtungen, dass die Qualität der Farben im hellsten Theil des Spectrums verändert wird aus *Gelb* in *Gelbgrün* oder, nach *Young*, in *Grün*. Und es folgt aus meinen Beobachtungen, an sich oder combinirt mit den ihrigen, dass in einem und demselben Theil des Spectrums *rothe*, *gelbe* und *blaue* Strahlen von genau gleicher Brechbarkeit vorhanden sind.

Da Hr. *Melloni* meine Antwort auf den Königl. Astronom nicht gelesen zu haben scheint<sup>2)</sup>), so will ich ihn nur wegen der darin erhaltenen Versuche von Sir John *Herschel* auf dieselbe verweisen, welche meine Zerlegung des Spectrums bestätigen. Dass die Qualität der Farbe des *rothen* und *orangenfarbenen* Raums durch Absorption verändert wird, ist auch durch einen zufälligen Versuch von William *Herschel* deutlich bewiesen<sup>3)</sup>). Derselbe fand, dass „blank abgedrehtes *Messing* die *rothen* Strahlen *orange-farben* erscheinen ließ und die *Orangefarbe* anders als sie seyn sollte“<sup>4)</sup>.

Gestützt auf Versuche und Beobachtungen solcher ausgezeichneten Physiker wie *Wollaston*, *Young*, *William*

1) *Edinburgh Transact. vol. IX.* p. 442

2) *Philosoph. Magazine* 1847. March. p. 153 (Ann. Bd. 71. S. 397.)

3) *Philosoph. Transact.* 1800. Vol. XC p. 255.

4) Vgl. *Jamin* in diesen Ann. Bd. 74. S. 589. (P.)

Sad John Herschel fühle ich mich sicher, dass meine Zerlegung des Sonnenspectrums durch künftige Beobachter bestätigt werden wird, wenn sie meine Versuche mit der von mir darauf verwandten Sorgfalt und ohne Vorliebe für ihre eigenen Speculationen wiederholen wollen.

## VI. Der Condensator in Verbindung mit dem Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch.

Die Untersuchungen über die elektroskopische Spannung an den Polen einer geöffneten einfachen Volta'schen Kette führten mich dazu, bei dem Dellmann'schen Elektrometer einen Condensator zu benutzen, da es wohl außer dem Bereich der Möglichkeit liegen möchte, die Empfindlichkeit eines Elektrometers bis zur genauen Angabe dieser ausnehmend geringen Spannung selbst zu steigern. Es ist mir durch Anwendung des Condensators gelungen, die elektroskopische Spannungen einfacher Volta'scher Ketten fast mit derselben Genauigkeit zu messen, mit welcher man ihre elektromotorischen Kräfte bestimmt. Obschon natürlich der im Folgenden beschriebene Condensator zu allen Zwecken eines Condensators dienen kann, so werde ich doch in dem, was ich darüber vorbringe, durchschnittlich den obigen Gebrauch, also das Operiren mit Elektricitätsquellen von unendlicher Ergiebigkeit, bei geringer constanter Dichtigkeit, im Auge haben.

### §. 1.

Soll der Condensator als quantitatives Melsinstrument benutzt werden, so ist zweierlei zu beachten. Erstens muss seine Construction so beschaffen seyn, dass in ihr keine Fehlerquellen liegen, und zweitens muss die Collectorplatte immer genau auf dieselbe Weise und unter denselben Verhältnissen der in der Nähe befindlichen Körper an das Elektrometer gebracht werden, damit die von diesen auf sie

und das Instrument ausgeübte rückbindende Einwirkung immer der elektrischen Spannung proportional bleibe.

Zu einem grossen Constructionsfehler würde gehören, wenn bei vergleichenden Versuchen die Platten nicht sehr genau denselben Abstand von einander hätten. Deshalb ist es nicht wohl thunlich, sie auf den sich berührenden Flächen ganz mit Lack zu überziehen und nun die obere Platte, wenn auch central, doch rücksichtlich der Peripherie beliebig auf die untere zu setzen, weil der Lack nie genau gleiche Dicke an allen Punkten bekommt. Bloß eine Luftsicht als isolirende Substanz zu benutzen, ist nur dann thunlich, wenn man mit bedeutenden Spannungen operirt, also eine so grosse Entfernung der Platten eintreten lassen kann, dass der auch mit den genauesten Messvorrichtungen doch immer noch verbundene Beobachtungsfehler ohne erheblichen Einfluss bleibt. In einem solchen Falle wird man indessen des Condensators nicht bedürfen, sondern direct messen können. Das alte Mittel, die Platten mit drei Punkten auf einander zu setzen, ist das beste, wobei, weil sie selbst nie absolut eben hergerichtet werden können, immer noch räthlich bleibt, bei jedem Versuche dieselben Punkte der Peripherien über einander zu bringen.

Einem anderen Fehler sind die Condensatoren ausgesetzt, welche an Glasstiele gekittet oder überhaupt so construirt sind, dass grössere Glasmassen in Verbindung mit Lack in solcher Nähe bei den Platten vorkommen, dass die bei früherer Gelegenheit (Bd. 72. S. 370 etc.) erwähnte, von der Zeit abhängige, condensirende Eigenschaft der Isolatoren eine Einwirkung ausüben kann. Fehler, welche daher röhren, werden zwar nie eine bedeutende Grösse erreichen, brauchen auch nicht jedesmal bei vergleichenden Versuchen störend einzuwirken, können aber doch unangenehm werden, wenn man rasch von grossen zu geringen Spannungen namentlich von entgegengesetzter *El* übergeht, oder in den Zeiten der einzelnen Manipulationen grösseren Wechsel eintreten lässt.

## §. 2.

Ich habe nun, um die berührten Mängel zu vermeiden und zu erreichen, dass bei den Uebertragungen der *El* an das Electrometer immer genau dieselbe Stellung der Collectorplatte zu dem Instrumente und den in der Nähe befindlichen Gegenständen bewirkt werde, die Platten in Seidenschnüre gehängt und die obere durch einen einfachen Mechanismus beweglich gemacht. Die ganze Einrichtung wird aus der Fig. 7 der Tafel I. so weit ersichtlich, dass ich nur wenige Worte zuzusetzen brauche.

Die Messingplatten sind  $5\frac{1}{2}$  par. Zoll im Durchmesser und gut eine Linie dick. Die drei Seidenschnüre sind durch Löcher am Rande gezogen, doch münden diese Löcher nur auf dem Rande und der äusseren Fläche, so dass die auf einander liegenden Flächen unversehrt sind. Die Schnüre sind nicht viel stärker als das Gewicht der Platten erfordert, damit sie der *El* möglichst wenige Leitung darbieten. Die zur unteren Platte sind etwa 5 Zoll lang und könnten noch kürzer sein, die zur oberen 8 bis 10 Zoll. Durch Wirbel können die Schnüre verkürzt werden. Die zur unteren Platte gehörigen Wirbel stecken in hölzernen Säulen, welche von einem verschiebbaren Dreieck getragen werden; die Wirbel zur oberen Platte in einem Holzkreise. Auf diesen ist ein Stück Messing geschroben, welches aus drei Armen besteht, die in Winkeln von  $120^\circ$  zu einander gestellt sind. Ihre Enden ragen über den Holzkreis hervor, sind hier abgesetzt und liegen in den drei Enden eines messringnen Dreizacks, welcher von einer aufwärts laufenden Stange getragen wird. So kann der Holzkreis mit der Collectorplatte aus dem Dreizack ausgehoben und genau wieder auf dieselbe Weise eingehängt werden. Die Metallstange hängt an einem Bindfaden, welcher über Rollen laufend unten an der Axe einer Rolle mit gröfserem Knopfe befestigt ist, durch deren Drehen die Collectorplatte gehoben und gesenkt wird. Die Axe besteht aus einem etwas konisch geschliffenen dicken Metallstifte, welcher in einem Holzklotze mit genügender Reibung sich drehen lässt. Da-

mit bei dem Heben und Senken der Collectorplatte jede Drehung vermieden werde, ist auf die mehr erwähnte Metallstange ein horizontales Messinglineal gelöthet, dessen Enden auf vertikalen Stahldrähten gleiten. Außerdem führt der Metallstab bei seinen Bewegungen einen Nonius auf einer getheilten Scale auf und nieder. Um der Stange eine leichte und sichere Bewegung zu geben, läuft sie oben und unten in Pfannen, in welchen sie durch federnde Fischbeinplättchen erhalten wird.

Die Isolirung der Platten von einander ist folgendermassen bewerkstelligt. Die erhitzte untere Platte wurde an drei Stellen in der Nähe des Randes einmal mit dünnem Lackfurniss bestrichen. Auf jede dieser  $\frac{3}{4}$  Zoll großen gefirnißtesten Stellen, von denen aller Weingeist durch Hitze vertrieben war, wurde ein dünnes Stückchen Schellack gelegt und nun die Platte von unten so stark erhitzt, daß das Lack zum Schmelzen kam und sich fest mit der Platte verband. Durch ein scharfes Messer konnten diese erhabenen kleinen Lackstellen geebnet und so weit weggenommen werden, als die zu erstrebende Empfindlichkeit des Condensators erforderlich machte. Darauf wurde auch die obere Platte an den correspondirenden Stellen mit Lackfurniss überzogen, damit beim Aufsetzen derselben nicht etwa *El* entstehe. Diese Firmisstellen auf beiden Platten scheinen mir auch deshalb nöthig, weil sonst bei größerer Spannung der sehr kurze Weg, nämlich die Dicke des aufgeschmolzenen Lacks von den Electricitäten zur Ausgleichung könnte benutzt werden.

Hat man den Condensator geladen und will nun die *El* an das Dellmann'sche Electrometer übertragen, so hebt man die Collectorplatte bis zur Berühring mit dem einen Ende des *Verbindungsdrähtes d* der Fig. 8 Faf. I. Dieser etwa  $\frac{3}{8}$  Linien dicke und also federnde Draht ist in der Spitze einer Lacksäule eingeschmolzen, welche auf einem kleinen Fußbrette steht; sein anderes Ende berührt den Zuleitungsdraht *m* des Electrometers. Sobald auf diese Weise die *El* sich in den Apparat ergossen hat, senkt man die Col-

lectorplatte bis zu einer willkürlichen, immer aber derselben Tiefe unter den Draht *d* und isolirt dann erst Streichen und Waagebalken. Dies geschieht aus zweierlei Gründen. Da die abgeleitete untere Platte trotz der gröfseren Entfernung noch rückbindend auf die Collectorplatte wirkt, muss die Mittheilung der *El* dieser an den Apparat durchaus immer in derselben Entfernung von der unteren Platte geschehen. Wollte man dies dadurch erreichen, dass man durch Beobachtung des Nonius auf dem getheilten Lineale während der Berührungen und geringen Hebung des Drahtes *d* genau immer dieselbe Höhe erwirkte, so würde man durch den Zeitaufwand einen zu verschiedenen Zeiten verschiedenen *El*-Verlust erfahren. Dann auch würde man mit der Hand die Senkung des Zuleitungsdrahtes nicht wohl bewerkstelligen dürfen, sondern durch einen längeren Faden den betreffenden Hebel losziehen müssen, weil der rückbindende Einfluss der nicht genau immer auf dieselbe Weise zu führenden Hand in der Nähe des Drahtes *d* und der Platte gröfsere Differenzen herbeiführt, wenn beide noch verbunden sind, als nach geschehener Trennung. Sind die so entstehenden Ungleichheiten auch gering, wie ich mich mehrfach überzeugt habe, so kann man sie doch durch jene Vorsicht besser vermeiden.

Dass man beim Laden des Condensators die Vorsicht gebrauchen müsse, den Draht, welcher die *El*-Quelle mit der Collectorplatte verbinden soll, immer in dieselbe Lage zu dieser zu bringen, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Die durch Missetzung dieser Vorsicht hervorgebrachten Fehler sind zwar auch nur sehr gering, lassen sich aber bemerken. Zur Verbindung kann man sich häufig eines Drahtes bedienen, welcher durch eine Lackstange an einen Korkgriff gekittet und an den Enden umgebogen ist. Man hebt die Verbindung mit der Platte früher auf, als die mit der *El*-Quelle.

Um die Collectorplatte zu entladen, hebt man sie bis zum Drahte *d* und legt nun den Entladungsdraht des Electrometers an den Zuleitungsdraht. So erfolgt die Entladung mit der des Electrometers zugleich.

Beim Laden des Condensators die untere Platte mit dem Finger ableitend berühren zu wollen, ist natürlich aus dem Grunde schon ganz unthunlich, weil der feuchte Finger mit dem Metalle der Platte eine electrische Differenz bilden würde. Man muß deshalb zur Ableitung einen in die Erde führenden Draht mit der unteren Platte verbinden, und zwar von demselben Metalle, aus welchem der Lade draht der Collectorplatte besteht.

#### Bemerkungen über diesen Condensator.

##### §. 3.

Um die Isolirung durch die Seidenschnüre zu prüfen, berührte ich die sehr stark geladene und darauf eine Minute lang bis nahe unter den Verbindungsdräht *d* gehobene Collectorplatte momentan durch einen in die Erde vergraben en Draht, und brachte sie dann rasch, jedoch wieder nur auf einen Augenblick, an den Draht *d*. Das Electrometer hatte so gut wie keine *El* dadurch bekommen. Eine Minute später aber wieder an diesen Draht gehoben, gab die Platte so viel *El* ab, dass sich ein Ausschlagswinkel von  $18^\circ$  bildete. Dies beweist, dass während der ersten Minute *El* auf die Seidenschnüre getreten war, welche nachher auf die entladene Collectorplatte allmälig wieder zurücktrat. Bringt man jedoch, ohne zu warten, diese Platte an den Verbindungsdräht, so hat man einen irgend erheblichen *El*-Verlust durch die Seide nicht zu befürchten, zumal derselbe überhaupt nur während des Hebens der Platte eintreten kann. Auch die Entladung erfolgt ziemlich rasch, denn wenn die stark geladene Platte auch lange gehängt hat, reichen doch etwa 2 Minuten hin, sie zu entladen und zu einem neuen Versuche, selbst mit entgegengesetzter *El*, zu befähigen.

Den Grad der Condensirung kann man durch einen Versuch ungefähr bestimmen. Es kommt hierbei darauf an, das *El*-Quantum, welches die Collectorplatte ohne die Condensatorplatte von irgend einer constanten *El*-Quelle aufzunehmen vermag, mit dem zu vergleichen, welches sie auf dieser ruhend ansammelt. Ich hängte also die Collectorplatte

aus, und hielt sie frei schwebend weit ab von allen Gegenständen. So ward ihr die *El* einer Säule von 60 Paren mitgetheilt, worauf sie rasch an Ort und Stelle gebracht und an den Verbindungsdrat gehoben wurde. Das Mittel der Ausschlagswinkel, welche hierbei um  $1^{\circ}$  geschwankt hatten, war  $22,9^{\circ}$ . Bei gewöhnlichem Condensatorgebrauche ladete ein einziges Glied jener Säule die Collectorplatte so, daß das Mittel der Ausschlagswinkel, welche hierbei nur um  $0,5^{\circ}$  schwankten,  $65^{\circ}$  betrug. Nehmen wir die Tabellen zu Hülfe, so beträgt dann die Condensirung  $\frac{60 \cdot 9,74}{2,24}$ , also etwa das 261fache. Es läßt sich zwar gegen dieses Verfahren mancherlei einwenden, schwerlich aber so viel, daß das Resultat nicht dennoch ein ungefähr richtiges heissen dürfte.

#### §. 4.

Obschon sich nicht zweifeln ließ, daß die Ladungen der Collectorplatte den Spannungen an den Polen verschiedener Säulen oder einfachen Ketten proportional seyen, so habe ich doch einen directen Versuch darüber angestellt.

Indem ich die Platten durch Hülfe der Mefsvorrichtung immer in 4 Linien Entfernung brachte, ladete ich die Collectorplatte durch Säulen von verschiedener Anzahl der Glieder, welche aus Kupfer und Zink in Wasser bestanden. Die dadurch gewonnenen Ladungen verhielten sich dann sehr genau wie die Anzahlen der angewendeten Ketenglieder.

#### §. 5.

Einen lästigen Fehler besitzt der Condensator, aber einen solchen, welcher wahrscheinlich mit jedem Condensator verknüpft ist, und über den ich mich hier schon äußern muß, obschon ich über die Ursachen noch nicht im Reinen bin. Er spricht nämlich zuweilen eigensinnig zu Gunsten der positiven *El*, dann wieder ein anderes Mal zu Gunsten der negativen *El*. Um anschaulich zu machen, wie dieses zu verstehen ist, will ich von vielen Versuchen einen mittheilen, der auch in anderer Beziehung einiges Interesse bietet.

Ich beobachtete 7 Tage hindurch drei einfache Volta'sche Ketten, bestehend aus Zink und Kupfer, Eisen-Kupfer und Zink-Eisen, alle drei in reinem Wasser befindlich <sup>1)</sup>), indem ich von Zeit zu Zeit die Spannungen an den 6 Polen mit Hülfe des Condensators prüfte, wozu durchschnittlich 15 Minuten erforderlich waren. Dabei zeigte sich nun, dass die Pole derselben Kette eine ungleiche Spannung besaßen, oder vielmehr, dass das Electrometer diese Spannungen ungleich angab. Früher hatte ich schon gefunden, dass der positive Pol einer solchen Kette scheinbar stärkere *Ei* besaß; bei den anzugebenden Versuchen prävalirte indessen überall der negative Pol bald mehr bald weniger, eine ganz kurze Zeit ausgenommen, wo bei allen 3 Ketten zugleich der positive ein geringes Uebergewicht hatte. Die scheinbare Differenz zwischen der Spannung an den Polen derselben Kette war jedoch, sie möchte groß oder klein seyn, bei allen 3 Ketten immer gleich groß, wenn nur die Beobachtungen gleich hinter einander gemacht waren. Als Beleg hierzu und als Beweis der Brauchbarkeit des Condensators mögen einige Zahlen jener Beobachtungen hier Platz finden. Es sind die zu den Ausschlagswinkeln gehörigen Werthe der Tabelle II. (Bd. 72. S. 385), welche also das Verhältniss der Dichtigkeiten an den einzelnen Polen der drei Ketten angeben. Jede Zahl ist das Ergebniss eines einzigen Versuches, nicht ein Mittel aus mehreren. Die horizontal neben einander stehenden Zahlen röhren von Versuchen her, welche gleich hinter einander gemacht sind und also zusammen gehören. Die gleichzeitige Gleichheit der Unterschiede zwischen beiden Polen sieht man unter *D* in den horizontalen Spalten, die Ver-

1) Die Metalle waren zusammengelöhet und bildeten ein Hufeisen, so dass jedes in einem besonderen Glase stand. In das Wasser eines jeden Glases tauchte ein isolirt befestigter Messingdraht. Beim Versuche ward dieser Draht des einen Glases durch Anlegen eines langen, in die Erde vergrabenen, Drahtes abgeleitet, der Draht des anderen Glases mit der Collectorplatte verbunden. Vor dem Einsetzen waren die Metalle durch einen Schaber gereinigt und blieben nun unverrückt im Wasser stehen.

änderlichkeit in den vertikalen. Unter *Z* ist die Zeit in Stunden angegeben, welche zwischen dem Eintauchen der Metalle und der Beobachtung verflossen ist.

<i>Z</i>	Zink - Kupfer			Eisen - Kupfer			Zink - Eisen		
	+	-	<i>D</i>	+	-	<i>D</i>	+	-	<i>D</i>
$\frac{3}{4}$	8,85	10,07	1,22	4,23	5,50	1,27	3,92	5,26	1,34
11 $\frac{1}{2}$	9,23	10,48	1,25	4,54	6,04	1,50	3,74	5,07	1,33
2 $\frac{1}{2}$	9,14	10,61	1,47	4,75	6,33	1,58	3,68	5,38	1,70
43	9,74	10,25	0,51	6,14	6,88	0,74	2,75	3,35	0,60
89	9,74	10,09	0,35	6,45	6,61	0,16	2,70	2,94	0,24
139	9,59	9,66	0,07	6,76	6,84	0,08	2,35	2,37	0,02

Erscheint nun auch die Gleichheit der Differenzen bei gleichzeitigen Beobachtungen der drei Ketten nicht vollkommen, so muss man bedenken, dass jeder einzelne Versuch nicht nur Beobachtungsfehler zulässt, sondern dass hier in der Eile der Einfluss der Luftströmungen oft unberücksichtigt geblieben ist, weil derselbe nur gering war. Dies rächt sich bei den schwächsten Electricitäten immer am meisten und dient mir zur Erklärung der sehr ungleichen Differenzen in der dritten Reihe, welche unter den vielen Versuchen am ungenügendsten ausfielen. Jedenfalls wird man zugestehn müssen, dass der Einfluss, welcher die Pole derselben Kette ungleich erscheinen lässt, außerhalb der Kette liegt und als ein fremder betrachtet werden muss, welcher, da er vom Electrometer nicht herröhrt, durch die Anwendung des Condensators herbeigeführt wird und von der Dichtigkeit der zu messenden *El* ganz unabhängig erscheint. Die mancherlei Versuche, welche ich zu seiner Erklärung angestellt habe, will ich, da meine Erklärung noch nicht unangreifbar ist, für jetzt übergehen. In zufälligen electrischen Erregungen in der Nähe der Instrumente mag ich den Grund nicht suchen, vielmehr scheint ein bestimmter Zusammenhang mit den Witterungsverhältnissen obzuwalten. Alle jene Beobachtungen, bei denen die negative *El* prävalirte, sind bei trübem Himmel und Regen angestellt, jetzt z. B. bei schönem Wetter hat die positive *El* beständig ein geringes Uebergewicht. Trotz dem machen einige

Ver-

Versuche es schwierig, aus der Luft- oder Erdelectricität die Erklärung abzuleiten.

*Die wahre Spannung an den Polen der geöffneten Kette ist das Mittel zwischen den beiden durch den Condensator gemessenen Spannungen der Pole.*

Dieser Satz, welcher an und für sich höchst wahrscheinlich erscheint, wurde mir zur Gewissheit durch die graphische Darstellung der gesamten Messungen, von welchen oben einige Zahlenresultate mitgetheilt sind. Uebereinstimmend bei allen 3 Ketten zeigte sich, dass, wenn Differenzen zwischen den Polen derselben Kette wuchsen oder abnahmen, was sich in den 7 Tagen 4 Mal ereignete, jedesmal die *El* des negativen Poles so viel gewachsen war als die des positiven abgenommen hatte, wogegen das Mittel der Spannungen eine ruhig fortlaufende Linie bildete. Am deutlichsten war dies bei der Zink-Kupfer Kette zu sehen, deren Spannung sich nur wenig änderte; bei den anderen trat jedoch dieselbe Erscheinung ebenso klar ans Licht, wenn man die allmähliche Aenderung der Spannung berücksichtigte.

Diese Aenderung in der Spannung der Ketten rührte am meisten von der starken und bald erfolgenden Oxydation des Eisens her, zugleich auch von der des Zinks, welches sich im Wasser weis mit dem Oxydul überzog. Selbst das Kupfer hatte, so weit es im Wasser gestanden, eine andere Farbe angenommen. Zugleich veränderte sich die Flüssigkeit, welche in offnen Gefäßen der Luft ausgesetzt blieb. Das Ergebniss war also, dass, nachdem etwa eine halbe Stunde nach dem Eintauchen das anfänglich sehr rasche Wachsen in der Spannung der beiden ersten Ketten (*Z-K* und *E-K*) einen rubigen Verlauf genommen hatte, nun die *Z-K*-Kette noch fast 3 Tage stieg und dann langsam fiel, die *E-K*-Kette consequent an Spannung wuchs, während die *Z-K* Kette eben so consequent abnahm. Zuerst wurde von den Ketten das Gesetz der Spannungsreihe sehr genau befolgt; nachher musste diese Uebereinstimmung, weil die Veränderung an der Oberfläche der Metalle nicht gerade

gleichzeitig erfolgte, geringer werden, und endlich blieb wegen der verschiedenen Aenderung der Flüssigkeit die Summe von  $Z-E$  und  $E-K$  hinter  $Z-K$  beständig zurück. Dies ersieht man auch aus folgender Tabelle, welche die mittlere Spannung der Pole aus den oben mitgetheilten Zahlen enthält.

$Z$	$Z-K$	$E-K$	$Z-E$	$EK+ZE$
1	9,46	4,86	4,59	9,45
17	9,85	5,49	4,40	9,89
21	9,87	5,54	4,53	10,07
43	9,99	6,51	3,05	9,56
89	9,91	6,53	2,82	9,35
139	9,62	6,80	2,36	9,16

## VII. Ueber die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten; von Hermann Kopp.

Bei meinen Arbeiten über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung wurde es mir von Interesse, die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten mindestens annähernd zu kennen, welche zum Theil in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden sind. Eine Reihe von Versuchen, die ich hierüber anstellte, ergab Resultate, welche weniger genau und übereinstimmend sind (aus sogleich zu besprechenden Ursachen), als es jetzt gewünscht werden kann. Diese Resultate desungeachtet hier mitzutheilen, veranlaßt mich der Umstand, daß für einen grossen Theil der unten aufgeführten Substanzen noch gar keine Bestimmungen vorliegen; gewiß ist eine approximative Kenntniß der specifischen Wärme für diese wünschenswerther, als gar keine, sobald ersichtlich ist, innerhalb welcher Gränzen die Unsicherheit der Bestimmungen sich bewegt. Letzteres ergiebt sich theils aus der Abweichung, welche die für dieselbe Substanz von

mir erhaltenen Bestimmungen unter sich zeigen, theils aus der Vergleichung der von mir an schon untersuchten Körpern erlangten Resultate mit den durch andere Beobachter gefundenen. Ich theile deshalb auch die Versuche über Substanzen mit, welche bereits früher in dieser Beziehung bearbeitet worden sind.

Die angewandten Flüssigkeiten waren zum großen Theil vor mehreren Jahren von mir zum Zweck der Untersuchung ihrer Ausdehnung bereitet worden, und Anhaltspunkte, über ihre Reinheit urtheilen zu lassen, finden sich in diesen Annalen, Bd. LXXII, S. 1 und 223. Ich beziehe mich hierauf, und bemerke noch, dass die Flüssigkeiten stets in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahrt waren.

Unter den verschiedenen Methoden, die specifische Wärme der Flüssigkeiten zu bestimmen, war mir nur die Mengungsmethode zugänglich, die ungünstigste, wo es Körper betrifft, die zum Theil nur in kleinerer Quantität zu Gebote standen, und wo der Temperaturunterschied der Flüssigkeit und des Kühlwassers, dessen Erwärmung gemessen werden soll, nur gering seyn kann. — Die Vorrichtung, deren ich mich bediente, war folgende:

Ein Gefäß aus dünnem Messingblech, von ovalem Querschnitt, welches auf drei dünnen Drähten ruhte und mit einem zweckmässigen Umrührer, gleichfalls aus dünnem Messingblech, versehen war, enthielt 30,6 bis 30,7 Gramm Wasser (diese Quantität wurde für jeden Versuch durch Wägung bestimmt). Der Wasserwerth des Gefäßes war = 0,9 Gramm, der eines Thermometers  $\alpha$  oder  $\beta$  (d. h. des Theils desselben, der in Wasser eingetaucht war, wenn das Reservoir des Thermometers sich in der Mitte des Messinggefäßes befand) = 0,4 Graum. Die bei jedem Versuch angewandte Wassermenge + dem Wasserwerth des Gefäßes und des Thermometers ist in dem Folgenden durch  $M$  bezeichnet.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem cylindrischen Glasfläschchen, welches sie meist bis zum Halse desselben füllte. (Der leere Raum in demselben war also,

namentlich bei den flüchtigeren Substanzen, so klein, dass sich darin nur eine sehr unbedeutende Menge Dampf bilden konnte, dessen latente Wärme die Resultate hätte affizieren können.) Der Hals selbst war dünn, und tauchte, wenn das Fläschchen in das mit Wasser gefüllte Messinggefäß gestellt wurde, fast ganz in dasselbe ein. Er war mit einem kleinen Korkstopfen fest verschlossen, in welchem ein Draht steckte, mittelst dessen das Fläschchen leicht in jeder beliebigen Lage erhalten werden konnte. — Der Wasserwerth des Fläschchens, so weit es in das mit Wasser gefüllte Messinggefäß tauchte, wurde = 0,623 gefunden, im Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche.

Das Gewicht der im Glasfläschchen enthaltenen Flüssigkeit ist in dem Folgenden mit  $m$  bezeichnet. — Sie wurde sammt dem Fläschchen auf eine höhere Temperatur gebracht, durch Eintauchen in ein Quecksilberbad, welches seinerseits sich in einem Wasserbade befand. Eine untergestellte Spirituslampe erhielt diese Vorrichtung so gleichmäßig warm, dass ein in das Quecksilberbad getauchtes Thermometer oft Viertelstunden lang nicht um  $\frac{1}{5}$  Grad schwankte. Die Temperatur des Quecksilbers konnte dann als die des Glasfläschchens und der darin enthaltenen Flüssigkeit betrachtet werden; in einem Nu ließ sich das Fläschchen aus dem Quecksilberbad in das daneben stehende mit Wasser gefüllte Messinggefäß bringen, ohne das der Oberfläche des Halses etwas anhing. Die Temperatur des Wassers war vorher bestimmt; bei stetem Umröhren trat das Maximum der Temperaturerhöhung sehr schnell ein.

Die Temperatur des Quecksilberbads und somit des Glasfläschchens und der darin enthaltenen Flüssigkeit ( $T$ ) bestimmte ich mittelst eines Thermometers, an dessen in Millimeter getheilter Scale  $1^{\text{mm}} 0^{\circ},4330$  entsprach. Die Angaben desselben wurden für den Theil des Quecksilberfadens, der nicht die Temperatur des Reservoirs hatte, corrigirt. — Die Temperatur des Wassers im Messinggefäß bestimmte ich mit zwei Thermometern  $\alpha$  und  $\beta$  (welches derselben bei jedem Versuche gebraucht wurde, ist in dem Folgenden

angegeben); an den gleichfalls in Millimeter getheilten Sca-  
len entsprach 1<sup>mm</sup> bei  $\alpha = 0^{\circ},2287$ , bei  $\beta = 0^{\circ},2749$ . Die drei  
Thermometer waren ganz übereinstimmend.

Bei den Versuchen wurde das Wasser in dem Messing-  
gefäß so kühl genommen, daß es nach erfolgter Eintauchung des Glasfläschchens mit der erwärmt Flüssigkeit sich nur um wenige Zehntel-Grade über die Temperatur der Umgebung erwärme. — Die Temperatur des Wassers im Moment des Eintauchens ist im Folgenden mit  $t$ , das Temperaturmaximum, welches nach dem Eintauchen eintrat, mit  $\mathfrak{T}$  bezeichnet.

Unter den von mir untersuchten Substanzen sind mehrere so flüchtig, daß ich sie bei den Versuchen nur wenig (20 bis 25°) über die Temperatur des Kühlwassers erwärmen konnte; auch die andere erwärme ich, der Vergleichbarkeit der Resultate wegen, nur um etwa eben so viel. Die Temperaturerhöhung, die in dem Kühlwasser hervorgebracht wurde, betrug meistens nur 1 bis 2 Grad. Dieser Umstand, verbunden damit, daß die Quantität der untersuchten Substanzen sehr klein (meist 3 bis 4 Gramm) war, ließ die Endresultate für die specifische Wärme ( $W$ ) schon in der zweiten Decimale abweichend sich ergeben. Für jede Flüssigkeit giebt zwar die Mehrzahl meiner Versuche Resultate, die von dem mittleren nur wenig differieren; indes auch diejenigen, welche stärker abweichende Ergebnisse lieferten, bei deren Anstellung aber keine besondere Ursache eines Fehlers von mir wahrgenommen wurde, glaube ich anführen zu müssen.

Die eben angedeuteten Unsicherheitsquellen sind der Art, daß sie den Einfluß anderer Correctionen weit überwiegen, und daß ich die specifische Wärme einfach nach der Formel berechnete

$$W = \frac{M(\mathfrak{T} - t) - 0,623(T - \mathfrak{T})}{m(T - \mathfrak{T})}$$

Ich setze den Resultaten meiner Versuche die von de la Rive und Marctet (*Ann. de chim. et de phys.*, Ser. II,

T. LXXV., p. 238<sup>1</sup>), von Regnault (diese Annalen, Bd. 79) und von Andrews (*Quarterly Journal of the chemical society of London*, 1848, No. 1, p. 27<sup>2</sup>) zur Vergleichung bei. Die beiden ersten bedienten sich der Erkaltungsmethode, der letztere der Mengungsmethode. Der Umstand, daß die specifische Wärme der meisten Flüssigkeiten ziemlich rasch mit der Temperatur zunimmt, macht es nöthig zu beachten, innerhalb welcher Temperaturgrenzen die specifische Wärme bestimmt wurde. Regnault bestimmte sie innerhalb 20° und 5°; de la Rive und Marcey wie es scheint (a. a. O. p. 32) innerhalb der Siedetemperatur jeder Flüssigkeit (12° war diese etwa bei seinen andern Versuchen). Auf die Veränderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur ist hier keine Rücksicht genommen; sie ist immer = 1 gesetzt.

**Quecksilber;** diese Annalen Bd. LXXII, S. 18. —  $m = 43^{\text{sr}}, 09$ .

T	$\ddot{x}$	t	Tb.	M	W
44,3	22,45	21,04	$\alpha$	32,0	0,0339
43,8	25,58	24,36	$\alpha$	31,9	0,0352
44,0	25,98	24,84	$\alpha$	31,8	0,0323
44,4	22,38	20,95	$\beta$	31,9	0,0337
44,3	22,19	20,78	$\beta$	31,9	0,0328
44,0	25,95	24,80	$\beta$	31,9	0,0327
43,9	25,79	24,66	$\beta$	31,9	0,0318

Die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen 44 und 24° ergiebt sich hieraus im Mittel zu 0,0332. De la Rive und Marcey fanden 0,0318 zwischen 15 und 5°<sup>1</sup>, Regnault 0,0285 zwischen 20 und 5° mittelst der Erkaltungsmethode, 0,0333 zwischen 98 und 12° mittelst der Mengungsmethode. Mit der letztern Zahl stimmen die Resultate von Dulong und Petit, Neumann, Potter überein.

1) Ann. Bd. 52. S. 142. (P.)

2) Wird in einem der nächsten Hefte dieser Annalen ausführlich mitgetheilt werden. (P.)

**Holzgeist** (Methyloxyhydrat;  $C_2H_4O_2$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 48. —  $m = 35^{\circ}, 32$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
43,1	22,97	21,22	$\alpha$	32,0	0,652
43,0	23,11	21,41	$\alpha$	32,0	0,636
42,6	23,31	21,62	$\alpha$	32,0	0,656
42,6	23,33	21,69	$\beta$	31,9	0,629
42,4	23,07	21,39	$\beta$	32,0	0,641
42,9	23,27	21,55	$\beta$	32,0	0,658

Die specifische Wärme des Holzgeists zwischen 43 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,645. Regnault fand sie 0,593 zwischen 20 und 5°, Andrews 0,613 zwischen 66 und 12°?

**Alkohol** (Weingeist; Aethyloxyhydrat;  $C_2H_6O_2$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 56. —  $m = 35^{\circ}, 39$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
43,4	23,06	21,37	$\alpha$	31,95	0,603
43,1	22,70	20,96	$\alpha$	31,9	0,619
42,9	22,99	21,30	$\alpha$	32,0	0,618
42,5	22,68	21,00	$\beta$	31,9	0,615
42,8	22,21	20,45	$\beta$	32,0	0,623
43,1	22,57	20,84	$\beta$	31,95	0,612

Die specifische Wärme des Alkohols zwischen 43 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,615. De la Rive und Marcey fanden sie 0,632 zwischen 15 und 5°?; Regnault 0,605 zwischen 20 und 5°; Andrews 0,617 zwischen 78 und 12°?

**Fuselalkohol** (Kartoffelfuselöl, Amyloxyhydrat;  $C_{10}H_{12}O_2$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 223. —  $m = 35^{\circ}, 16$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
45,0	26,35	24,98	$\alpha$	31,9	0,544
44,5	25,83	24,41	$\alpha$	31,9	0,569
43,9	26,26	24,96	$\alpha$	32,0	0,551
44,0	25,79	24,39	$\beta$	32,0	0,582
43,9	25,83	24,48	$\beta$	32,0	0,558
43,8	25,38	23,97	$\beta$	32,0	0,579

Die specifische Wärme des Fuselalkohols zwischen 44 und 26° folgt hieraus im Mittel zu 0,564.

*Ameisensäure* (Ameisensäurehydrat;  $C_2H_2O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 243. —  $m = 4^{gr}, 975$ .

T	$\mathfrak{T}$	t	Th.	M	W
43,8	23,95	21,94	α	32,0	0,526
44,3	23,45	21,23	α	32,0	0,560
44,7	23,97	21,85	α	32,0	0,553
45,0	23,70	21,53	β	32,0	0,530
45,0	23,82	21,62	β	31,9	0,540
45,0	23,94	21,80	β	31,9	0,525

Die specifische Wärme der Ameisensäure zwischen 45 und 24° folgt hieraus im Mittel zu 0,536.

*Essigsäure* (Essigsäurehydrat;  $C_4H_4O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 248. —  $m = 4^{gr}, 28$ .

T	$\mathfrak{T}$	t	Th.	M	W
44,5	23,93	22,13	α	31,9	0,506
44,5	24,36	22,60	α	32,0	0,509
44,6	24,16	22,37	α	32,0	0,510
44,1	24,06	22,30	β	31,9	0,510
44,7	23,56	27,69	β	32,0	0,517
44,8	24,04	22,24	β	31,9	0,500

Die specifische Wärme der Essigsäure zwischen 45 und 24° folgt hieraus im Mittel zu 0,509. Regnault fand sie 0,460 zwischen 20 und 5°.

*Buttersäure* (Buttersäurehydrat;  $C_8H_8O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 253. —  $m = 4^{gr}, 34$ .

T	$\mathfrak{T}$	t	Th.	M	W
44,8	21,01	18,93	α	31,9	0,499
45,4	20,76	18,56	α	32,0	0,516
45,3	20,56	18,37	α	32,0	0,510
45,2	20,87	18,80	β	32,0	0,485
45,1	20,58	18,41	β	32,0	0,510
44,9	20,74	18,64	β	32,0	0,496

Die specifische Wärme der Buttersäure zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,503.

**Ameisenäther** (Ameisensaures Aethyloxyd;  $C_6H_6O_4$ ).  
Diese Ann. Bd. LXXII, S. 262. —  $m = 4^{gr}, 23$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
39,2	20,04	18,30	$\alpha$	31,95	0,537
39,3	20,57	18,94	$\alpha$	32,0	0,512
39,1	20,34	18,72	$\alpha$	32,0	0,505
38,3	19,94	18,29	$\beta$	31,95	0,530
40,1	20,29	18,62	$\beta$	32,0	0,491
39,5	20,29	18,64	$\beta$	31,95	0,502

Die specifische Wärme des Ameisenäthers zwischen 39 und 20° folgt hieraus im Mittel zu 0,513. Andrews fand sie 0,487 zwischen 54 und 12°?

**Essigholzäther** (Essigsaueres Methyloxyd;  $C_6H_6O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 266. —  $m = 4^{gr}, 18$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
40,2	20,51	18,73	$\alpha$	31,9	0,541
40,9	21,07	19,36	$\alpha$	31,9	0,510
40,9	21,63	20,01	$\alpha$	31,9	0,492
41,0	20,91	19,10	$\beta$	31,95	0,505
41,0	21,11	19,43	$\beta$	32,0	0,497
40,9	21,39	19,74	$\beta$	31,95	0,498

Die specifische Wärme des Essigholzäthers zwischen 41 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,507.

**Essigäther** (Essigsaueres Aethyloxyd;  $C_8H_8O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 271. —  $m = 4^{gr}, 00$ .

T	$\Sigma$	t	Th.	M	W
44,7	24,42	22,81	$\alpha$	32,0	0,479
44,3	24,34	22,71	$\alpha$	32,0	0,496
44,0	23,99	22,36	$\alpha$	31,9	0,494
46,4	24,64	22,85	$\beta$	31,9	0,500
46,0	24,67	22,96	$\beta$	32,0	0,487
45,6	23,86	22,02	$\beta$	31,9	0,520

Die specifische Wärme des Essigäthers zwischen 45 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,496. Andrews fand sie 0,474 zwischen 75 und 12°?

*Butterholzäther* (Buttersaures Methyloxyd;  $C_{10}H_{10}O_4$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 276. —  $m = 35^{\circ}, 95$ .

T	$\mathfrak{Z}$	t	Th.	M	W
45,6	21,68	19,79	a	32,0	0,483
44,9	21,34	19,45	a	32,0	0,491
44,9	20,93	18,97	a	31,9	0,502
44,9	21,53	19,73	$\beta$	32,0	0,476
44,9	21,66	19,87	$\beta$	31,9	0,466
44,7	20,79	18,83	$\beta$	31,9	0,505

Die specifische Wärme des Butterholzäthers zwischen 45 und  $21^{\circ}$  folgt hieraus im Mittel zu 0,487.

*Valerianholzäther* (Valeriansaures Methyloxyd;  $C_{12}H_{12}O_4$ ). Diese Annalen Bd. LXXII, S. 276 und 287. —  $m = 35^{\circ}, 46$ .

T	$\mathfrak{Z}$	t	Th.	M	W
44,7	20,89	19,13	a	32,0	0,504
45,3	20,75	18,94	a	31,9	0,499
45,3	20,89	19,10	a	32,0	0,498
46,9	21,03	19,19	$\beta$	32,0	0,477
43,6	20,37	18,67	$\beta$	31,9	0,496
44,4	20,62	18,94	$\beta$	31,9	0,471

Die specifische Wärme des Valerianholzäthers zwischen 45 und  $21^{\circ}$  folgt hieraus im Mittel zu 0,491.

*Aceton* ( $C_3H_6O$  oder  $C_6H_6O_2$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 236. —  $m = 35^{\circ}, 51$ .

T	$\mathfrak{Z}$	t	Th.	M	W
40,9	20,40	18,83	a	31,9	0,519
40,8	20,05	18,44	a	31,9	0,529
40,9	20,12	18,51	a	32,0	0,528
42,5	20,54	18,83	$\beta$	32,0	0,531
41,8	20,24	18,55	$\beta$	31,9	0,534
41,4	19,99	18,31	$\beta$	31,9	0,536

Die specifische Wärme des Acetons zwischen 41 und  $20^{\circ}$  folgt hieraus im Mittel zu 0,530.

*Benzol* (Benzin;  $C_{12}H_6$ ). Diese Ann. Bd. LXXII, S. 239. —  $m = 45^r.06$ .

T	Z	t	Th	M	W
45,6	18,93	16,88	α	32,0	0,452
45,7	18,27	16,13	α	31,9	0,460
45,8	18,26	16,11	α	32,0	0,463
45,7	18,38	16,31	β	31,9	0,442
45,7	18,82	16,75	β	31,9	0,451
45,5	18,86	16,89	β	32,0	0,430

Die specifische Wärme des Benzols zwischen 46 und 19° folgt hieraus im Mittel zu 0,450. Regnault fand sie 0,393 zwischen 20 und 5°.

*Schwefelsäure* (Schwefelsäurehydrat:  $SO_4H$ ). Rectificirte englische Schwefelsäure wurde stark abgedampft; die zu den folgenden Versuchen dienende rückständige Flüssigkeit zeigte das spec. Gew. 1,84 bei 20°. —  $m = 85^r.66$ .

T	Z	t	Th	M	W
44,5	21,01	18,31	α	31,9	0,351
45,3	20,18	18,08	α	32,0	0,340
45,5	21,26	18,63	α	32,0	0,330
49,6	21,58	18,47	β	32,0	0,339
45,7	20,17	17,20	β	31,9	0,357
44,2	20,75	18,14	β	31,9	0,339

Die specifische Wärme der Schwefelsäure zwischen 46 und 21° folgt hieraus im Mittel zu 0,343. De la Rive und Marcket fanden sie 0,349 zwischen 15 und 5°?

*Senföl* ( $C_8H_5NS^2$ ). Das zu nachstehenden Versuchen angewandte Senföl war mir von meinem Freunde Will mitgetheilt worden. Ich rectificirte es, nachdem ich es vorher mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen stehnen lassen und davon abgegossen hatte, und wandte die erst später überdestillirende Flüssigkeit zu den Versuchen an; sie war wasserhell. —  $m = 45^r.51$ .

T	x	t	Th.	M	W
49,3	23,07	21,01	$\alpha$	32,0	0,420
48,7	22,20	20,07	$\alpha$	31,9	0,430
48,3	22,49	20,32	$\alpha$	31,9	0,457
48,2	22,89	20,87	$\beta$	32,0	0,428
48,3	22,70	20,62	$\beta$	32,0	0,438
48,3	23,08	21,09	$\beta$	31,9	0,420

Die specifische Wärme des Senföls zwischen 48 und 23° folgt hieraus im Mittel zu 0,432.

### VIII. Ueber das Verhalten des abgekühlten Glases zwischen den Magnetpolen; von Plücker.

Nachdem die Abstossung der optischen Axe durch die Pole eines Magneten als eine allgemeine Eigenschaft der Krystalle feststand, lag der Gedanke nah, zu untersuchen, ob das rasch abgekühlte Glas, wie in optischer Hinsicht, so auch in magnetischer, ein analoges Verhalten mit den Krystallen zeige.

Da das mir zu Gebote stehende Glas magnetisch war (aber nur so schwach, dass es in einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol schwingend, sich wie ein diamagnetischer Körper verhielt), wählte ich einen massiven, 7<sup>mm</sup> dicken Stab dieses Glases, und schnitt aus demselben zwei gleiche Cylinder, beide 15<sup>mm</sup> hoch. Die Cylinder zeigten beide, im polarisierten Lichte, beim Hindurchsehen nach ihrer Axe, ein schwarzes Kreuz und Ringe. Der erste Cylinder wurde in einem Kohlenfeuer erwärmt und dann möglichst rasch abgekühlt, wonach das schwarze Kreuz noch entschiedener hervortrat; der zweite wurde erwärmt und langsam abgekühlt, wonach jede Spur des früheren Kreuzes verschwand. Die beiden Cylinder wurden hierauf, horizontal schwingend, an einem Coconfaden aufgehängt, und stellten sich zwischen den Polspitzen, in Folge des Magnetismus ihrer

Masse, in gleicher Weise entschieden axial. Der Magnetismus des grossen Elektromagneten wurde hierbei durch zehn Grove'sche Tröge hervorgerufen (die aber bereits so lange gewirkt hatten, dass ihre Kraft im Abnehmen begriffen war). Auf die Pole desselben wurden hierbei die Halbäuker  $B^1$ ) und die Spitzen derselben einander so weit genähert, dass zwischen denselben und den schwingenden Glas-Cylindern noch ein hinlänglicher Spielraum war.

Wenn hiernach der *langsam abgekühlte* Glas-Cylinder, durch Aufwicklung des Coconfadens auf die Rolle der Drehwage, gehoben wurde, so verhielt er sich so lange immer noch als magnetischer Körper, bis die Erhebung so groß war, dass keine Einwirkung der Pole mehr beobachtet werden konnte. Bevor diese Entfernung erreicht war, zeigte sich die erlöschende magnetische Einwirkung dadurch, dass der Glas-Cylinder, wenn die Kette geöffnet war und dann geschlossen wurde, sich zwar nicht mehr axial einstellte, aber mit der wachsenden Erhebung immer kleiner werdende Oscillationen nach der axialen Lage hin machte, beim Wiederöffnen der Kette aber Oscillationen in entgegengesetztem Sinne.

Anders verhielt sich der *rasch abgekühlte* Glas-Cylinder. Bei einer gewissen Erhebung (von etwa 60<sup>mm</sup>) verlor er das Bestreben sich axial zu richten, und stellte sich, höher gehoben, ganz entschieden, wenn auch mit schwacher Kraft, in die aequatoriale Lage, und die Tendenz diese Lage zu behaupten, ließ sich noch bis zu einer namhaft grösseren Erhebung (von etwa 80<sup>mm</sup>) nachweisen, in ähnlicher Art, wie das rein magnetische Verhalten des langsam abgekühlten Glases.

An zwei verschiedenen Tagen wurde dieser Versuch mit immer gleichem Erfolge, mehrmals wiederholt.

Es ist also durch den Versuch nachgewiesen, *dass ein rasch abgekühlter Glas-Cylinder, zwischen den Magnetenpolen wie ein einaxiger Krystall, wie eine Turmalinsäule zum Beispiel sich verhält, wobei die Axe des Cylinders die Stelle*

1) Ann. Bd. 73. S. 550.

der optischen Axe einnimmt — und dass er diese Eigenschaft in Folge der raschen Abkühlung erhalten hat.

Um diese Schlussweise nach jeder Seite hin zu rechtfertigen, ist noch festzuhalten, dass ein aus magnetischen und diamagnetischen Substanzen zusammengesetzter Körper, wie das Glas, in Folge dieser Zusammensetzung bei einer Entfernung von den Polen das diamagnetische Verhalten zwar mit dem magnetischen, nicht aber dieses mit jenem vertauschen kann.

Bonn, d. 10. Juli 1848.

#### **IX. Fragment einer Theorie des sogenannten Diamagnetismus; von W. Hankel.**

Faraday wurde durch den Gang seiner letzten experimentellen Untersuchungen darauf geführt, alle Körper in Bezug auf die Einwirkung der magnetischen Kraft in zwei verschiedene Klassen zu theilen; er scheint dabei der Ansicht zu seyn, dass diese Scheidung streng zu nehmen sey, (diese Ann. Bd. 70. S. 47), so dass diejenige Wirkung, welche der Magnetismus auf die eine Klasse ausübt, nicht auch zugleich auf die andere ausgeübt werde, und dass namentlich die magnetischen Körper nicht der Wirkung des Diamagnetismus unterworfen seyen. (Diese Ann. Bd. 69. S. 290.) Eine sehr wahrscheinliche Erklärung der verschiedenen Erscheinungen des Diamagnetismus bot sich Faraday dar in der Annahme von inducirten elektrischen Strömen, welche den nach Ampère's Theorie in einem magnetischen Eisenstücke vorhandenen in ihrer Richtung grade entgegengesetzt gerichtet wären; er führte jedoch diese Theorie nicht weiter aus, sondern begnügte sich mit der Annahme einer indifferenten Abstofung, welche die nicht magnetischen Körper unter dem Einflusse der Magnetpole erleiden sollten.

Weber hat sich in diesen Annalen Bd. 73. S. 241 bemüht, das Vorhandenseyn und die Fortdauer dieser von Faraday schon erwähnten inducirten elektrischen Ströme durch seine Messungen zu beseitigen; er glaubte, gestützt aber auf Versuche in jedem diamagnetischen Körper, welcher vor dem Polen eines Magneten sich befindet, eine Vertheilung eines imponderablen Bestandtheiles annehmen zu müssen. — Am Schlusse seiner Abhandlung fügte er noch die Worte hinzu, daß diese inducirten beharrlichen Molecularströme, welche die mannichfachen Erscheinungen des Diamagnetismus erzeugen, auch in den sogenannten magnetischen Metallen entstehen, aber viel schwächer seyn müssen, als die nach der Ampère'schen Theorie schon vorhandenen, den Magnetismus erzeugenden Ströme. (Diese Ann. Bd. 73. S. 256.)

Bei der Wiederholung der meisten seit Faraday's Entdeckung des Diamagnetismus über die Einwirkung der magnetischen Kraft auf alle Körper angestellten Versuche hat sich mir indefs eine andere, von der vorhergehenden verschiedene, Ansicht dargeboten. Obwohl ich noch nicht Zeit gehabt habe, diese theoretische Ansicht über den Diamagnetismus so weit, als es wünschenswerth ist, auszubilden, stehe ich doch nicht an, dieselbe hier in ihrer Anwendung auf die bisher beobachteten Erscheinungen des Diamagnetismus mitzutheilen.

Es ist wohl nicht zu leugnen, daß die von Faraday beobachtete Drehung der Polarisationsebene durch die Kraft eines Magnets oder einer elektrischen Spirale auf dieselbe Art der Einwirkung dieser Agentien zurückgeführt werden muß, wie die Abstofzung der sogenannten nicht-magnetischen Körper (des Wismuths, Phosphors u. dgl.) von den Polen eines Magnets. Da die erwähnte Drehung der Polarisationsebene ganz allgemein erfolgt, gleichgültig ob die angewandten Substanzen magnetisch sind oder nicht (z. B. erleidet das Licht beim Durchgange durch schwefelsaures Eisenoxydul und Nickeloxyd unter dem Einflusse eines Magnets eine Drehung seiner Polaritionsebene), und nur in den

undurchsichtigen Körpern der Mangel an Durchsichtigkeit die Wahrnehmung dieser Drehung verhindert, so wird auch die diamagnetische Abstosung nicht weniger allgemein seyn, sondern, wie es auch Weber in der oben angeführten Abhandlung schon ausgesprochen hat, beide magnetische und nicht magnetische Körper auf gleiche Weise, wenn auch in verschiedenem Grade, treffen müssen.

Bei meiner Erklärung der Erscheinungen des Diamagnetismus handelt es sich also darum, eine Wirkungsweise aufzustellen, welche alle Substanzen, so verschieden sie auch seyn mögen, treffen kann. Es wird am einfachsten seyn, zunächst diejenige Erscheinungen desselben, welche einfach in einer Abstosung bestehen, in Betracht zu ziehen.

Das Licht und die strahlende Wärme wirken durch verschiedene Körper hindurch, durchdringen sie aber niemals ohne Verlust, der theils an ihren Oberflächen, theils in ihrem Innern stattfindet. Sollte die magnetische Kraft und die elektrische Kraft einer gleichwirkenden Spirale allein ganz ungehindert durch die verschiedenartigsten Substanzen hindurchdringen? Wenn dem nicht so ist, so werden die von diesen ausgehenden magnetischen Kraftlinien (wofern ich diesen von Faraday angewandten Ausdruck gebrauchen darf), sobald sie eine in ihrer Bahn beliebig gelegene Substanz durchdringen wollen, einen Widerstand finden, den ich mit einer Reibung vergleichen möchte. Durch diesen Widerstand wird ein Theil der magnetischen Kraftlinien aufgehalten oder vernichtet. Der von dem eingeschalteten Körper erzeugte Widerstand wird nun an die Masse desselben übertragen werden, und ein leichtbeweglich aufgehängter Körper muss in Folge dessen eine Richtung annehmen, in welcher die von zwei oder mehreren Magnetpolen ausgehenden Kraftlinien sich hinsichts dieses Widerstandes oder der dadurch auf den Körper übertragenen Kräfte im Gleichgewichte finden.

Das Vorstehende wird sogleich deutlicher werden, sobald wir einige specielle Fälle betrachten.

Es

Es sey Fig. 10. Taf. II.  $N$  der Nordpol eines Magnets; dann werden die magnetischen Kraftlinien etwa die durch die kleinen Striche angedeutete Richtung haben. Eine vor dem Magnetpole an einem langen Coconfaden aufgehängte kleine Wismuthkugel  $W$  wird von dem Pole  $N$  abgestossen werden, weil die magnetischen Kraftlinien beim Durchgang durch die Kugel auf Hindernisse stoßen. Durch diese gewissermassen als Reibung zu bezeichnende Einwirkung wird die Kugel  $W$  von den Stellen der stärkern Wirkung zu den Stellen der schwächeren Wirkung übergeführt, bis dieser als Abstossung äußerlich erscheinenden Kraft durch das Gewicht der Wismuthkugel das Gleichgewicht gehalten wird. — Ein Gleiches erfolgt auch, wenn der angewandte Pol ein Südpol ist.

Befindet sich der Nordpol eines Magnets  $N$  Fig. 11 in derselben horizontalen Ebene mit einem Wismuthstab  $WW'$ , der um eine feste Axe  $A$  sehr beweglich aufgestellt ist, so wird durch die Wirkung des Magneten der Wismuthstab aus der Lage  $WW'$  in die Lage  $VV'$  übergehen. Offenbar muss der Widerstand, welchen die Hälfte  $WA$  des Wismuthstabes dem Durchgang der magnetischen Kraftlinien entgegengesetzt, grösser seyn als derjenige, welcher die andere Hälfte  $AW'$  demselben entgegengesetzt. Es sind nämlich die magnetischen Kraftlinien in der dem Pole  $N$  näheren Hälfte  $WA$  viel dichter (oder stärker und kräftiger) als in der von dem Pole entfernten Hälfte  $AW'$ ; es wird also auch der Widerstand in  $WA$  grösser seyn als in  $AW'$ . In Folge dessen muss sich der Wismuthstab um seine Axe  $A$  aus der Lage  $WW'$  in die Lage  $VV'$  drehen, denn nur in dieser Lage sind die auf beide Hälften des Stabes durch den Widerstand gegen den Durchgang der magnetischen Kraftlinien erzeugten Drehungsmomente einander gleich. — Ist die Axe  $A$  nicht fest, sondern frei beweglich, der Wismuthstab also z. B. wie früher die Kugel an einem langen Coconfaden in  $A$  aufgehängt, so wird der Wismuthstab noch (gerade wie die Kugel im vorhergehenden Falle) außerdem eine Bewegung seines Schwerpunktes von dem Mag-

netpole abwärts erfahren. — Genau ebenso verhält sich in seiner Wirkung der Südpol.

Es ist wohl ohne Figur und ohne weitere Erläuterung klar, dass, wenn ein Wismuthstab zwischen zwei Magnetpolen (Nord- und Südpol) aufgehängen wird, beide Pole eine abstossende Kraft auf denselben ausüben. Befindet sich der Aufhängepunkt (Mittelpunkt) des Wismuthstabes genau in der Mitte der beide Pole verbindenden geraden Linie, so heben sich die dem Schwerpunkt desselben abstossenden Kräfte beider Pole auf, und es bleiben allein die Drehungsmomente übrig, welche den Stab in eine auf die Verbindungslinie senkrechte Lage zurückführen. Ist der Mittelpunkt (Schwerpunkt) des Stabes nicht in dem bezeichneten Punkte aufgehängen, so ergibt sich durch eine genauere Betrachtung sogleich die Bewegung des Schwerpunktes und die Ruhelage des ganzen Stabes; eine specielle Durchführung der einzelnen Fälle scheint daher überflüssig zu seyn.

Man sieht, dass die obige Theorie den Grund nachweist, warum der Wismuthstab stets von den Punkten der stärkern Wirkung sich nach den Punkten der schwächeren Wirkung begiebt. Da nun Faraday selbst als allgemeines Gesetz hinstellt, dass die diamagnetischen in der Nähe von Magneten aufgehängten Körper stets von den stärker magnetischen Punkten in den magnetischen Kraftlinien zu den schwächeren magnetischen übergehen, diese Bewegung aber, wie wir gesehen haben, eine Folge der obigen Theorie ist, so erkennt man augenblicklich, dass diese Theorie vollkommen mit der Erfahrung überall im Einklange ist.

Ich wende mich deshalb zu andern Versuchen, aus welchen neue Schlüsse über den Diamagnetismus gezogen worden sind.

Reich macht in Pogg. Annal. Bd. 73. S. 60 Versuche über die Abstosung einer an der Drehwaage sehr beweglich aufgehängten Kugel aus einem diamagnetischen Stoffe, aus Wismuth, bekannt. Er fand, dass, wenn man dieser

Kugel von einer Seite her einen Nord- und Südpol zugleich näherte, die Kugel nicht mit der Summe beider Kräfte, sondern mit ihrer Differenz abgestoßen wurde. Weber glaubt hieraus schon mit größter Wahrscheinlichkeit schließen zu dürfen, „dafs der Grund der diamagnetischen Kraft nicht in den unveränderlichen metallischen Wismuththeilchen, sondern in einem zwischen ihnen beweglichen imponderablen Bestandtheile zu suchen sey, der bei Annäherung eines Magnetpoles verschoben und nach Verschiedenheit dieses Poles verschieden vertheilt sey.“ Es fragt sich jedoch, ob ein solcher Schluss nothwendig sey, und ob nicht die ganze Erscheinung sich sehr einfach aus der oben aufgestellten Theorie ergebe. In dem Versuche von Reich ist Bedingung, dass die beiden entgegengesetzten Pole von derselben Seite her genähert werden. Es seyen  $N$  und  $S$  Fig. 12. Taf. II. die beiden Magnetpole,  $N$  der Nord- und  $S$  der Südpol. Denkt man sich den Nordpol  $N$  zuerst allein genähert, so würde die Wismuthkugel  $W$  durch die auf sie gerichteten Kraftlinien abgestoßen werden. Denkt man sich sodann auch den Südpol  $S$  genähert, so nehmen die magnetischen Kraftlinien bekanntlich eine andere Lage ein und gehen vorzugsweise von einem Pole zum andern, und die jetzt noch auf die Wismuthkugel gelangenden wenigen Kraftlinien werden die Kugel ungefähr mit der Differenz beider Pole abzustoßen scheinen. Dieser Versuch wird also durch obige Theorie vollständig erklärt.

Weber hat (Pogg. Annal. Bd. 73. S. 241) seine Ansicht, dass bei den diamagnetischen Erscheinungen ein imponderabler Bestandtheil in dem diamagnetischen Körper vertheilt werde, durch zwei sehr sinnreich ausgedachte Versuche zu stützen gesucht. Aber auch diese beiden Versuche werden sich nach meiner Theorie ebenso leicht wie der vorhergehende erklären lassen. Der erste Versuch ist folgender. Es sey Fig. 13. Taf. II.  $NS$  eine Magnetnadel, welche bei  $A$  an einem Coconfaden aufgehängt ist. Zu beiden Seiten eines jeden Endes befinden sich Magnetpole, wie in Fig. 13; ihre Lage ist so lange abgeändert worden, bis

die Nadel ihren ursprünglichen Stand und ihre ursprüngliche Schwingungsdauer wieder erhalten hat. Bringt man nun zwischen die Magnetpole ein Stück Wismuth, z. B. in  $W$ , so wird die Nadel  $NS$  einen Ausschlag zeigen; kehrt man die Pole der Magnete um, so ändert auch der Ausschlag der Magnetnadel durch das dazwischen gelegte Stück Wismuth seine Richtung um. Legt man an die Stelle des Wismuths ein Stück Eisen, so erhält man gerade den entgegengesetzten Ausschlag von dem, welchen das Wismuth erzeugte.

Der so eben beschriebene Versuch erklärt sich nach meiner Theorie auf folgende Weise. Zwischen den sechs Magnetpolen  $N, S, N', S', N'', S''$  und dem Endmagnetismus bildet sich ein bestimmtes System von magnetischen Kraftlinien aus. Betrachten wir der Einfachheit wegen nur die beiden Theile dieses Systems, welche einerseits zwischen den beiden Polen  $N'$  und  $S'$ , und andererseits zwischen den beiden Polen  $N''$  und  $S''$  sich bilden, und nehmen für einen Augenblick an, dass sie allein vorhanden wären, und durch ihre entgegengesetzte Lage die Nadel  $NS$  im Gleichgewichte erhaltenen. Sobald nun zwischen die beiden Pole  $N'$  und  $S'$  der Wismuthstab  $W$  gelegt wird, augenblicklich wird das ganze System der magnetischen Kraftlinien zwischen  $N'$  und  $S'$  abgeändert werden, weil das Wismuth einen Theil derselben nicht durch sich hindurchlässt. Es wird die Einwirkung dieser beiden Polen auf einander und auf die Magnetnadel eine andere werden, so dass die jetzige Wirkung der beiden Pole  $N'$  und  $S'$  nicht weiter mit der unverändert gebliebenen Wirkung der beiden Pole  $N''$  und  $S''$  im Gleichgewicht seyn kann. Die Magnetnadel  $NS$  wird folglich aus ihrer Lage abgelenkt werden. — Gerade umgekehrt als ein Stück Wismuth, muss ein an die Stelle desselben zwischen die Pole  $N'$  und  $S'$  gelegtes Stück Eisen wirken, indem sein Einfluss auf die beiden Pole  $N'$  und  $S'$  grade der entgegengesetzte vom Wismuth ist; es zieht die Magnetkraftlinien der beiden Pole schärfer auf sich nach der Mitte zusammen, während sie Wismuth an dieser Stelle

verdünnt. Daher wird das Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der Pole  $N'$  und  $S'$  einerseits, und  $N''$  und  $S''$  andererseits durch ein Stück Eisen gerade auf die entgegengesetzte Weise gestört als durch ein Stück Wismuth. — In dem Bisherigen wurde der Einfachheit wegen vorausgesetzt, dass nur zwischen den so eben genannten Polen Magnetkraftlinien vorhanden wären. Das ganze System der Magnetkraftlinien zwischen allen sechs Polen ist freilich viel zusammengesetzter; man sieht aber nach der vorhergehenden Erläuterung wohl ohne Weiteres ein, dass auch in diesem zusammengesetzten Systeme das vorhandene Gleichgewicht durch einen dazwischen gelegten Wismuthstab genau in entgegengesetzter Weise abgeändert wird, als durch einen Eisenstab. Ich bin überzeugt, dass sich alle Abänderungen dieses Versuches auf die angedeutete Weise werden erklären lassen.

Weber glaubt durch diese Versuche „die Faraday'sche Annahme als bewiesen betrachten zu können, wenigstens in sofern, als sie den Grund der diamagnetischen Kraft nicht in den unveränderlichen metallischen Theilen des Wismuthes selbst, sondern in eine veränderliche Vertheilung setzt, welche im Wismuth stattfindet, und auf andere Magnete gleich einer bestimmten Vertheilung magnetischer Fluida wirkt.“ . . . „Um nun jeden Zweifel darüber zu beseitigen, dass es wirklich nichts anderes sey, als entweder die magnetischen Fluida oder ihre aequivalenten Ströme, welche jener veränderlichen Vertheilung unterworfen sind,“ so suchte Weber auch noch diejenigen elektrischen Ströme, welche durch diese Veränderungen in den magnetischen Fluidis oder den gleichgeltenden elektrischen Strömen in einem benachbarten Leiter nothwendig inducirt werden müssten, auf dem Wege des Experimentes nachzuweisen. Er legte auf den Pol eines starken, durch einen constanten Strom erzeugten, Elektromagneten eine hohle Spirale aus Kupferdraht, und verband ihre Enden mit einem Galvanometer. Wurde dann in die innere Höhlung der Kupferspirale ein Stück Wismuth eingetaucht und wieder herausgezogen, so

zeigten sich im Multipliator schwache elektrische Ströme von entgegengesetzter Richtung beim Eintauchen und Zurückziehen, also beim Annähern des Wismuthstabes an den unter der Kupferspirale liegenden Magnetpol und beim Entfernen von demselben. Wurde der Wismuthstab durch einen Eisenstab ersetzt, so erfolgte genau der umgekehrte Ausschlag als bei dem Wismuth; unter denselben Umständen, unter welchen Wismuth einen positiven Strom inducire, inducire Eisen einen negativen, und umgekehrt. „Hierdurch (schliesst Weber weiter) ist die Induction elektrischer Ströme durch Diamagnetisirung des Wismuths bewiesen, und man ersieht zugleich, dass die Richtung dieser Ströme stets den von Eisen unter den nämlichen Verhältnissen inducirten Strömen entgegengesetzt ist, ganz so wie es seyn müfste, wenn das Wismuth magnetische Fluida oder aquivalente Ampère'sche Ströme enthielte, die unter dem Einflusse starker Magnete gerade entgegengesetzt bewegt oder gedreht würden, wie im Eisen, wodurch also auch der letzte Zweifel an der von Faraday aufgestellten Annahme gehoben zu seyn scheint.“

Aber auch dieser Versuch gestaltet eine sehr einfache Erklärung nach meiner Theorie. Wenn die Spirale von Kupferdraht vor dem Magnetpole liegt, so geht ein bestimmter Theil der Kraftlinien dieses Magnetpoles durch die innere Höhlung hindurch. Taucht man in letztere den Wismuthstab, so wird dadurch ein Theil dieser Magnetkraftlinien aufgehoben; es ist also als ob der Magnetpol schwächer würde, oder aus der Spirale etwas herausgezogen würde. Wird der Wismuthstab aus der Spirale herausgezogen, so treten die aufgehobenen Kraftlinien wieder ein, und es ist, als ob der Magnetpol von unten her in die Spirale weiter eingeschoben würde; oder es ist, wenn z. B. der angewandte Magnetpol ein Nordpol ist, beim Eintauchen des Wismuthstabes von oben her gerade so als ob ein Nordpol von oben her in die Spirale eingeführt, beim Herausziehen desselben aber, als ob ein Nordpol nach oben zurückgezogen würde. Scheinbar würde hiernach also

der Nordpol des Magneten in dem ihm zugewandten Wismuthende einen Nordpol, also einen gleichnamigen Pol, erzeugen; ebenso würde scheinbar ein magnetischer Südpol in dem ihm zugewandten Ende eines Wismuthstabes einen Südpol erzeugen. Genau umgekehrt verhält sich aber ein an die Stelle des Wismuthstabes gebrachter Eisenstab; in ihm wird, wenn der Nordpol des Elektromagneten angewendet wird, das untere Ende des in die Spirale von oben her eingetauchten Eisenstabs ein Südpol. Bei seinem Eintauchen wird also ein Südpol von oben her in die Spirale eingestossen, beim Zurückziehen herausgezogen; oder, bei seinem Eintauchen werden die magnetischen Kraftlinien, welche von dem Nordpole ausgehen, im Innern der Spirale verstärkt, beim Zurückziehen also wieder auf den vorigen Stand zurückgeführt. Es muß also nothwendig ein Eisenstück genau den umgekehrten Strom beim Eintauchen in die Spirale erzeugen, als das Wismuthstück, und ebenso beim Zurückziehen.

Poggendorff hat in seinen Annalen Bd. 73. S. 475 noch zwei schöne Versuche angegeben; sie sollen nach seiner Ansicht dazu dienen, um sich von einem transversalen Magnetismus, also von der vorhin schon angegebenen polaren Vertheilung eines imponderablen Stoffs in einem vor oder zwischen Magnetpolen befindlichen aequatorial gestellten Wismuthstabe, zu überzeugen. Der erste besteht darin, daß man einem Wismuthstabe, welcher sich z. B. neben dem Nordpole eines kräftigen Magnets befindet, von derselben Seite her den Südpol eines kleinen Stahlmagnets nähert; bei einiger sich leicht ergebender Vorsicht kann man dann deutlich sehen, daß die dem Nordpole des starken Magnets zugewandte Seite des Wismuthstabes von dem Südpole des kleinen Magnets angezogen wird. Es sey Fig. 14. Taf. II. *WW'* das Wismuthstäbchen, das in *A* von einem vertikalen Coonsfaden neben dem Nordpole eines Magnets aufgehängt ist. Es wird dasselbe dann die Lage *WW'* annehmen. Wird nun diesem Wismuthstäbchen jetzt der Südpol *S* eines kleinen Stahlmagnets genähert, so biegen sich

die Magnetkraftlinien von *N* zum grossen Theile auf *S* herum, und namentlich an der Seite von *N*, welche *S* zunächst liegt (ähnlich wie in Fig. 12.); es wird also die Hälfte *WA* des Wismuthstabes weniger stark abgestossen, als die andere Hälfte *AW*; es scheint also als ob der Wismuthstab von dem kleinen Südpole angezogen würde, ein Erfolg, der, wie eben gezeigt wurde, nur durch die Vernichtung eines Theils der abstossenden Kraft auf der Seite von *AW* zu Stande kommt. Die zum Gelingen des angegebenen Versuchs nothwendigen Vorsichtsmassregeln wird man aus dem Gesagten leicht entnehmen können.

In dem zweiten der oben angedeuteten Versuche hat Poggendorff den Stahlmagnet durch den elektrischen Strom einer Spirale aus Kupferdraht ersetzt. Er hängt den Wismuthstab *WW'* Fig. 15. zwischen die beiden Pole eines Elektromagnets *N* und *S*, und umgibt den sich aequatorial stellenden Stab mit dem Drahtgewinde *ABCD*; die Ebenen seiner Windungen stehen rechtwinklig auf dem Wismuthstab *WW'*. Sobald durch dieses Drahtgewinde ein elektrischer Strom geleitet wird, wird der Wismuthstab je nach der Richtung des Stroms wie ein Magnet abgelenkt werden, und zwar jedes Mal so, als wenn die dem Nordpol des Elektromagneten zugewandte Seite desselben ein Nordpol, und die dem Südpol des Elektromagneten zugewandte Seite ein Südpol geworden wäre. Der Versuch erklärt sich auf folgende Weise. Gesetzt der Strom gehe in der Richtung des Pfeiles im Drahtgewinde, so wird der Wismuthstab sich aus der Lage *WW'* in die Lage *VV'* begeben. Sobald nämlich der elektrische Strom das Drahtgewinde durchströmt, ist es gerade, als ob auf der Seite von *N* ein Nordpol, und auf der Seite von *S* ein Südpol entstände. Die Buchstaben *N* und *S* sollen nicht die Lage der bestimmten Pole, die es ja in diesem Falle nicht giebt, sondern nur die Richtung der Polarität bezeichnen. Durch diese neu entstandene Polarität werden die von *N* und *S* ausgehende Magnetkraftlinien etwas verschoben, wenn ich mich dieses Ausdruckes bedienen darf. Die von *S* aus-

gehenden schieben sich etwas nach  $N'$ , und die von  $N$  ausgehenden nach  $S'$  hin. Es wirken also auf die Hälfte  $AW$  des Wismuthstabes von  $S$  her und ebenso auf die Hälfte  $AW'$  von  $N$  her stärkere Kräfte, als auf  $AW$  von  $N$  und auf  $AW'$  von  $S$  her; der Wismuthstab kann also nur wieder eine Ruhelage erhalten, wenn er sich nach  $VV'$  hin dreht.

In dem Vorstehenden habe ich eine Reihe der verschiedenartigsten Versuche durch die von mir aufgestellte Theorie erläutert; die Einfachheit und Leichtigkeit der Erklärung muß die Wahrscheinlichkeit derselben sehr erhöhen. Es fragt sich nun, ob diese Theorie auch die sehr merkwürdige von Plücker entdeckte Abstossung der optischen Axen der Krystalle, und die von Faraday entdeckte Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles durch die Einwirkung eines oder zweier Magnetpole zu erklären vermöge.

So wie das Licht die zu den ungleichaxigen Systemen gehörigen Krystalle nicht in allen Richtungen mit gleichen Geschwindigkeiten durchdringt, auf gleiche Weise wird auch die magnetische Kraft diese Krystalle nicht gleich gut in allen Richtungen durchdringen. Es sey z. B. der Widerstand in der Richtung der Axe eines optisch einaxigen Krystalles ein Minimum, senkrecht auf dieselbe aber ein Maximum, und in den Zwischenrichtungen sey er um so größer, je größer der Winkel ist, welcher die Richtung mit der Axe bildet. Hängt man dann eine aus einer solchen Krystallmasse verfertigte Kugel vor einen oder zwischen zwei Magnetpole, so muß diese Kugel sich so stellen, daß die optische Axe die aequatoriale Lage erhält; es scheint also, als ob die optische Axe abgestossen werde. Man übersieht diesen Erfolg leicht mit Hilfe der Fig. 17. Taf. II. Es sey  $N$  der Nordpol eines Magnets,  $C$  der Mittelpunkt der aus einer diamagnetischen Krystallmasse verfertigten Kugel; die optische Axe in derselben habe die Richtung  $BA$ . Man verbinde den Mittelpunkt der Kugel  $C$  mit dem Nordpol  $N$ , und errichte auf dieser Linie  $NC$  innerhalb der

Kugel senkrechte Linien wie  $DE$ ; so lässt sich nachweisen, dass diejenigen Punkte des Krystalles, welche in einer Hälfte dieser Perpendikel liegen, stärker abgestossen werden, als die in der andern Hälfte liegenden. Bei der in der Fig. 17. angenommenen Lage der Axe wird die untere Hälfte stärker abgestossen als die obere. Es sey  $NH$  die Magnetkraftlinie, welche durch den Punkt  $H$  geht, und  $NG$  eine zweite, welche durch den gleich weit von  $F$  entfernten Punkt  $G$  geht. Verlängert man diese Linien, bis sie die optische Axe treffen, so sieht man, dass die Linie  $NH$  einen spitzeren Winkel mit dieser Axe bildet, als  $NG$ . Nun nimmt mit der Grösse dieses Winkels nach der Voraussetzung auch die Grösse des Widerstands zu; es muss also der Punkt  $G$  stärker als der Punkt  $H$  abgestossen werden. Ebenso lässt sich von allen Punkten unterhalb der Linie  $NC$  zeigen, dass sie stärker abgestossen werden, als die entsprechenden Punkte oberhalb der Linie  $NC$ . Je zwei entsprechend gelegene Punkte, wie  $H$  und  $G$ , haben aber in Beziehung auf die Drehungsaxe  $C$  gleiche Hebelarme. Der Krystall muss sich also drehen, bis die Axe  $AB$  senkrecht auf  $NC$  steht; in dieser Lage kann die Kugel ruhig verbleiben, weil jetzt die Drehungsmomente auf beiden Seiten gleich sind. — Analoges müfste gelten von den beiden optischen Axen in den sogenannten zweiaxigen Krystallen, sobald in der Richtung dieser Axen der Widerstand gegen den Durchgang der magnetischen Kraftlinien ein Minimum wäre. Ob eine weitere Analogie zwischen dem Durchgange des Lichtes und der Magnetkraftlinien durch die krystallischen Körper sich noch darin zeigen werde, dass es ebenso, wie es z. B. optisch einaxige positive und negative Krystalle giebt, auch Krystalle gebe, in welchen die Magnetkraftlinien in der Richtung der Hauptaxe den kleinsten oder grössten Widerstand finden, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Ein Gleiches gilt von der Beantwortung der Fragen, ob nicht vielleicht auch ein Theil der Magnetkraftlinien an der Oberfläche der diamagnetischen Körper eine Reflexion erleide, wofür wenigstens die von

Reich angestellten Versuche (diese Annal. 73. S. 60) zu sprechen scheinen, und ob nicht vielleicht eine wirkliche Brechung, d. h. Ablenkung der Magnetkraftlinien, eintreten könne u. s. w. Ein Widerspruch gegen meine Theorie liegt aber bis jetzt nicht darin, wenn Plücker die Axe eines Bergkrystalles ebenso (obwohl in schwächerem Grade) abstos sen sah, als die Axe des Doppelspathes (diese Ann. Bd. 72. S. 325); und um so weniger wird man einen Widerspruch darin finden, wenn man sich erinnert, dass nach den Versuchen von de Senarmont (diese Ann. Bd. 74. S. 190.) beide, der Doppelspath und der Bergkrystall, in der Richtung der Axe die grösste Leitungs-fähigkeit haben, während die Minima dieser Leitungs-fähigkeiten in den auf der Axe senkrechten Richtungen sich finden.

Auch der von Plücker durch seine Versuche festgestellte Satz, dass die Abstossung der optischen Axen mit der Entfernung von den Magnetpolen langsamer abnimmt, als die auf die Gesammmasse des Krystalles wirkenden diamagnetischen Kräfte, scheint mir mit Nothwendigkeit aus dem Vorstehenden zu folgen. Bei weiterer Entfernung von den Polen ist nach dem Vorhergehenden der Erfolg der, dass scheinbar die optischen Axen abgestos sen werden. Nä hern sich jedoch die beiden Magnetpole einem Krystalle, dessen Ausdehnung in der Richtung senkrecht auf der optischen Axe grösser ist, als in der Richtung der Axe, so muss sich bei einer gewissen Annäherung der Pole der Krystalle mit seiner längern Dimension in die aequatoriale Richtung stellen, sobald nämlich die von den Magnetpolen auf den Ueberschuss der längern Dimension (senkrecht auf die Axe) über die kürzere Dimension (in der Richtung der Axe) ausgeübte Wirkung grösser ist als das vorhin angegebene Drehungsmoment, welches aus dem ungleichen Widerstande der verschiedenen Richtungen entstand und die optische Axe in die aequatoriale Lage zu bringen suchte. Es muss diese neue Lage um so gewisser eintreten, wenn man annimmt, dass die Dichtigkeit der Magnetkraftlinien von den Polen aus rascher als mit der ersten Potenz der

Entfernung abnimmt, eine Annahme, welche gewiss ohne Weiteres als die wahre betrachtet werden darf, da nach Reich's Versuchen die abstossende Kraft des Diamagnetismus abzunehmen scheint, wie die dritte Potenz der Entfernung zunimmt. Bei welcher Annäherung der Magnetpole die Axe eines Krystalles, dessen Dimension senkrecht auf der Axe gröfser ist, als in der Axe, die aequatoriale Lage verlasse, hängt von dem Unterschiede der Dimensionen in der Axe und senkrecht auf derselben, von dem Unterschiede in dem Widerstände in den beiden angeführten Dimensionen und von der Form der Magnetpole oder der Magnetkraftlinien ab.

In dem Bisherigen war auf die besondere Beschaffenheit der sogenannten Magnetkraftlinien keine Rücksicht genommen worden; die Erklärung der jetzt noch tibrigen Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles durch einen Magnet oder eine elektrische Spirale mit Hülfe des bisher angewandten Princips erfordert jedoch ein genaueres Einsehen auf diese besondere Beschaffenheit. Bekanntlich lässt sich jeder Magnet ersetzen durch ein System von elektrischen Kreisströmen, welche auf eine bestimmte Weise im Innern oder auch bloß auf der Oberfläche seines Raumes vertheilt sind; es liegt also in dieser Hinsicht in der Annahme der Ampère'schen Theorie, welche die magnetische Kraft durch die elektrische ersetzt, nichts der Erfahrung Widersprechendes. Ersetzen wir im Sinne dieser Theorie jeden Magnet durch ein System von aequivalenten elektrischen Kreiströmen, so werden die Magnetkraftlinien, oder das Ueberströmen der magnetischen Kraft von einem Pole zum andern ebenfalls aufzufassen seyn, als Fortpflanzung der elektrischen Kraft nicht nur in gerader Linie in der Richtung der Magnetkraftlinie, sondern auch zugleich in Kreisen, deren Ebenen auf diesen Magnetkraftlinien senkrecht stehen. Ein elektrischer Strom ist aber auf keinen Fall zu betrachten als ein Gleichgewicht zwischen blosen Spannungen, als ein Zustand überhaupt eines statischen Gleichgewichts, sondern vielmehr als ein Zustand eines dy-

namischen Gleichgewichts, als ein fortwährendes Erzeugen und Verbrauchen der erzeugten Kraft. Es wird hiernach auch der Zustand einer elektrischen Spirale oder eines Magnets ein sich ununterbrochen erneuernder seyn; und so wie nun ein leuchtender Punkt unausgesetzt schwingt, und dem benachbarten Aethertheilchen seine Schwingungen mittheilt, ebenso wird auch die sich ununterbrochene erneuernde Kraft der Spirale oder die ununterbrochene in Bewegung befindliche Kraft im Magnete ihre Wirkung nach außen auf entsprechende Weise mittheilen. Durch die vorwärts schreitende Bewegung dieser elektrischen Kreisbewegungen nach außen werden nun die im Vorstehenden behandelten Erscheinungen veranlaßt, indem sie bei ihrem Durchgange durch sämmtliche Substanzen auf mehr oder weniger Hindernisse stößt; durch die kreisförmigen Bewegungen selbst wird aber erzeugt die Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles, der das Innere einer elektrischen Spirale durchläuft, oder vor einem Magnetpole vorbei geht, in der Richtung der sich ausbreitenden und eben diese kreisförmige Bewegung enthaltenden Magnetkraftlinien, indem sie ebenso wie die vorhergehende Bewegung auf einen Widerstand stoßen.

Es läßt sich wohl fragen, ob sich auch dieser Widerstand ebenso wie der Widerstand gegen die fortschreitende Bewegung in der Richtung der Magnetkraftlinien auf die Masse der Körper, in welchen der Widerstand entsteht, übertragen lasse. Zur Prüfung desselben beabsichtige ich folgenden Versuch: Es werden beide Pole eines Magneten vertikal über einander gestellt, und jeder versehen mit einem Eisenstücke (Anker) von solcher Länge, daß sich beide Eisenstücke, ohne die Magnetpole zu verlassen, fast berühren können. Das an den oberen Pol angelegte Eisenstück ist in der Richtung der Vertikalen durchbohrt, und an einem durch diese Durchbohrung hindurchgehenden Coconfaden hängt eine Wismuthscheibe zwischen den einander möglichst genäherten Eisenstücken (Magnetpolen). Es fragt sich nun, ob bei sehr starken magnetischen Kräf-

ten die Wismuthscheibe eine Rotation um den Faden annehmen werde oder nicht. Die Hoffnung des Gelingens dieses Versuchs ist freilich nicht gerade sehr gross; er müfste ja auch über einem Pole und mit anders gestellten Stücken Wismuth gelingen; in den Versuchen Faraday's findet sich aber keine Spur einer solchen Drehung.

Aber auch, wenn die aus diesem Widerstande der Wismuthscheibe erzeugte Kraft zu schwach seyn sollte<sup>1)</sup>, um die Wismuthscheibe in Drehung zu versetzen, so folgt daraus keinesweges, dass diese Kraft nicht fähig seyn sollte, mit den schwachen Kräften, welche bei den Schwingungen, in welchen das Licht sich fortpflanzt, wirksam sind, in ein angebares Verhältniss zu treten. Die Einwirkung dieser kreisförmigen Bewegung der Elektricität wird ferner dadurch möglich, dass die Umläufe in so ungemein kurzer Zeit geschehen, dass dieselbe mit der Zeittdauer einer Lichtschwingung vergleichbar ist. Meine Ansicht ist nun, um sie im Zusammenhang nochmals auszusprechen, dass durch den Widerstand, welchen die im Kreise erfolgende Wirkungen der elektrischen

1) Dass diese Kraft schwach sey, ergiebt sich durch Betrachtung der Fig. 16. Wenn die vier kleinen Kreise elektrische elementare Kreisströme bedeuten, wie sie in dem Vorhergehenden in den Magnetkraftlinien angenommen wurde, so erkennt man leicht, dass, wie viel solcher Kreisströme auch vorhanden sind, alle zusammen doch in Bezug auf die Drehung nur als ein einziger Kreisstrom von grösser Durchmesser (der alle Elementarkreise einschließt) wirken, indem die Drehungen der einzelnen Elementarkreisströme sich an den benachbarten Seiten, wie die Pfeile in Fig. 16. zeigen, gegenseitig aufheben. Vielleicht gelingt der obige Versuch leichter, wenn man die erwähnte Wismuthscheibe in einer Spirale aufhängt, so dass ihre Ebene parallel mit der Ebene der Windungen liegt, und durch diese Spirale einen starken elektrischen Strom leitet. — Das Vorstehende kann auch die Erläuterung geben, warum die Drehung der Polarisationsebene unter dem Einflusse eines Elektromagneten nicht so bedeutend grösser ist als in einer elektrischen Spirale, obwohl der beim Vorhandenseyn eines Elektromagneten entwickelte Magnetismus so sehr bedeutend den Magnetismus einer blosen Spirale übertrifft; da bei den früheren Versuchen über Abstösung nicht diese kreisförmige Bewegung, sondern die Fortbewegung aller einzelnen Elementarkreisströme zur Wirkung kommt, so überwiegt in diesen Fällen die Kraft eines Magnets in sehr bedeutendem Grade die Kraft einer elektrischen Spirale.

Spirale oder der Magnete beim Durchgange durch diejenigen Medien, in welchen die Lichtschwingungen geschehen, erfahren, die Schwingungsebenen, und somit auch die Polarisationsebenen der diesen Wirkungen unterworfenen polarisierten Strahlen im Sinne dieser Kreisbewegungen gedreht werden (durch die Reibung etwas mit im Kreise herumgenommen, wenn ich mich so ausdrücken darf). Je länger das Licht dieser Einwirkung unterworfen ist, desto stärker wird bei übrigens gleichen Umständen die durch dieselbe erzeugte Drehung seyn. Nun steht die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts in zwei verschiedenen Medien im umgekehrten Verhältnisse der Brechungsexponenten; es müfste also eine jede Substanz eine um so grösere Drehung der Polarisationsebene zeigen, je gröfser ihr Brechungsverhältnis ist, weil das Licht um so mehr Zeit gebraucht um gleiche Wegestrecken zurückzulegen. Nach den Versuchen Faraday's folgen die Substanzen geordnet nach der Grösse der erzeugten Drehungen auf einander: Kieselborsaures Bleioxyd, Flintglas, Steinsalz und Wasser, und in derselben Ordnung folgen die genannten Körper auf einander auch in Hinsicht der Brechungsverhältnisse. Alkohol und Aether zeigten nach Faraday dagegen eine etwas schwächere Drehung als das Wasser, obwohl beide das Licht ein wenig stärker brechen als das Wasser. Aus diesem letztern würde folgen, dass auch andere Eigenschaften der Substanzen kleinere Modificationen veranlassen könnten.

Wenn die Grösse der erzeugten Drehung der Polarisationsebene von dem Brechungsexponenten oder von der Dauer der Zeit, während welcher ein Lichtstrahl dem Einflusse einer elektrischen Spirale unterworfen ist, abhängt, so erklärt sich auch leicht, dass zur Erzeugung einer wahrnehmbaren Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch gasförmige Substanzen sehr bedeutende magnetische Kräfte erfordert werden, eben wegen ihres kleinen Brechungsexponenten, und dies um so mehr, als

als vielleicht auch die eigenthümliche physische Constitution der Gasarten die Erzeugung dieser Drehung noch mehr erschwert.

### X. Callan's neue Volta'sche Batterie.

Das Princip dieser neuen Batterie, welche Hr. C. in den *Phil. Magaz.* (1848) Vol. 33. p. 49 beschreibt, weicht von dem der früher von ihm angegebenen (Ann. Bd. 72. S. 495) nur darin ab, dass Gusseisen statt des platinirten Blei das negative Metall bildet, und dasselbe bloß in ein Gemisch von 12 Maafs concentrirter Salpetersäure und 11,5 Maafs concentrirter Schwefelsäure gestellt ist (also ohne Zusatz der schon von mir a. a. O. als überflüssig bezeichneten Salpeterlösung), während das (amalgamirte) Zink in ein Gemisch von 5 Thl. Schwefelsäure, 2 Thl. Salpetersäure und 45 Theilen Wasser taucht. Nach diesem Princip hat Hr. C. eine Batterie von nicht weniger als 577 Elementen erbaut, bestehend aus gusseisernen Kästen (gröfstentheils  $7\frac{1}{4}$  Zoll lang,  $1\frac{1}{4}$  breit und  $6\frac{1}{2}$  hoch) welche entsprechende Thonkästen aufnehmen, in welchen die durch Kupferstreifen mit dem Eisen verknüpften Zinkplatten stehen. Die Wirkung dieser Batterie war außerordentlich, und es darf wohl nicht Wunder nehmen, dass ein Puter, dem die mit Säure benetzten Pole unter die Flügel gesteckt waren, augenblicklich unter Platzung seines Kropfes getötet wurde. (Nach meinen Erfahrungen kann ich die Combination nicht gerade empfehlen; denn wenn sie auch der Grove'schen an elektromotorischer Kraft gleich kommt und das Eisen von der flüssigen Salpeter-Schwefelsäure nicht angegriffen wird, so leidet doch der über ihrem Niveau befindliche Theil durch die salpetrigsauren Dünste außerordentlich, und möchte in kurzer Zeit völlig zerfressen seyn. P.)

**XI. Der Speckstein von Göpfersgrün;**  
**von E. Nauck.**

Unweit Göpfersgrün im südöstlichen Theile des Fichtelgebirges, zwischen Wunsiedel und Eger, findet sich ein mächtiges Specksteinlager, welches von jeher das Interesse der Mineralogen erregt hat, und zwar durch die pseudomorphen Bildungen, in denen der Speckstein dort auftritt. In schönster Vollkommenheit findet man die Form des Quarzes, sowie gewisse Rhomboëder, welche man früher für die des Kalkspaths<sup>1)</sup> oder Magnesits<sup>2)</sup> hielt, welche aber Blum<sup>3)</sup>, der bis jetzt die genaueste Beschreibung des Göpfersgrüner Specksteins gegeben hat, ganz richtig für Pseudomorphosen nach Bitterspath ( $\text{Ca C} + \text{Mg C}$ ) erklärt<sup>4)</sup>.

Diese Formen, ganz aus reinem Speckstein ( $\text{Mg Si}$ ) bestehend, sind von reinem Speckstein dicht umschlossen, ein Vorkommen, dessen Deutung von jeher den Mineralogen einen weiten Spielraum bot, das aber bis jetzt noch nicht genügend hat erklärt werden können.

Die früheste Ansicht, als seyen diese Formen, namentlich die Pseudomorphosen nach Quarz, welche zuerst beachtet wurden, *krystallisirter Speckstein*, musste sehr bald aufgegeben werden, da die sogenannten Specksteinkristalle im Innern nicht die geringste Spur von Spaltbarkeit oder kry stallinischer Textur, und überhaupt ganz dieselbe physika-

1) z. B. Walchner im I. Bde. zu Okens Naturgeschichte. Stuttg. 1839.  
 S. 220.

2) Fuchs, Naturgesch. des Mineralreichs. Kempten 1842. S. 212

3) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs. Stuttg. 1843. S. 110 ff.

4) Abgesehen davon, daß der Kalkspath selten in der Form des Grundrhomboëders krystallisiert, so sind jene Rhomboëder theils durch die convexe Biegung der Flächen, wodurch sie mitunter linsenartig erscheinen, theils durch das Hinzutreten der Flächen des zweifach spitzeren Rhomboëders, theils durch die eigenhümliche treppenartige Gruppierung der kleineren Krystalle charakterisiert.

lische und chemische Beschaffenheit zeigen, wie die daneben aufgefundenen Speckstein-Rhomboëder, und wie der die Krystalle dicht einschliessende Speckstein, welcher ja ohnedies die Ausbildung von so scharf ausgeprägten Krystall-Individuen gehindert haben würde. Auch fand man bald, dass diese Krystalle sowohl in den Winkeln, als hinsichtlich der ungleichen Ausdehnung der Zuspitzungsflächen und der basischen Streifung der Prismenflächen so genau mit denen des Quarzes übereinstimmten, dass an der Identität beider Formen nicht lange gezweifelt werden konnte.

Allein wie der für ganz unlöslich gehaltene Quarz verschwunden und an seine Stelle Speckstein getreten seyn sollte, das war ein neues Rätsel. Diejenigen Stücke, welche die schönsten Quarzformen enthalten, bestehen meist aus 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll dicken Platten, „gleichsam als ob sie die Ausfüllungsmasse einer dünnen Gangpalte wären, im Innern derselben stehen sich von beiden Seiten aus die umgewandelten Quarzkristalle gegenüber, berühren sich und haben sich an ihrer Ausbildung gehindert, oder sind in einander gewachsen, wie man dies zuweilen in Gängen oder Klüften sieht“<sup>1)</sup>). Die Räume zwischen den Krystallen sind mit einem Speckstein ausgefüllt, welcher der Masse der Krystallformen vollkommen identisch ist. Dass diese Krystalle als eine *Ausfüllung vorhanden gewesener leerer Räume* zu betrachten seyen, ist zwar mehrfach behauptet, aber gewiss von Niemand, der ein solches Stück in die Hand nahm, geglaubt worden<sup>2)</sup>). An eine mechanische Entfernung des Quarzes wird man nämlich nicht leicht denken, wenn man die Durchwachsungen der von beiden Seiten angeschossenen, sich kreuzenden Krystalle betrachtet; auch auf chemischem Wege ist eine Entfernung des Quarzes mit Hinterlassung der hohlen Räume sehr schwer denkbar; denn welches Mittel sollte es gewesen seyn, das, wäh-

1) Blum, die Pseudomorphosen des Mineralreichs. S. 118.

2) Blum führt S. 111 an, dass in neuerer Zeit Landgrebe in seinem Werke: „Ueber die Pseudomorphosen im Mineralreich“ 1841. S. 19 u. 22., diese Meinung für die wahrscheinlichste ansche. (?)

rend es den Quarz aufs vollkommenste löste, die vorhandene Ausfüllungsmasse so wenig angriff, daß so glattflächige Matrizen zurückbleiben konnten, die die feinste Streifung zeigten, — zumal da jene Ausfüllungsmasse, welche es auch sey, nicht als absolut unlöslich gedacht werden durfte, indem sie vorher nur im Zustande der Lösung die Zwischenräume ausgefüllt haben könnte.

Blum, welcher sich an Ort und Stelle von der Unhaltbarkeit der bisherigen Erklärungen überzeugte, geht in seinem reichhaltigen Werke: „Die Pseudomorphosen des Mineralreichs“, 1843, wozu er im J. 1847 einen Nachtrag liefert, sehr genau auf die Speckstein-Pseudomorphosen ein, von denen er eine große Anzahl anführt. Am ausführlichsten behandelt er den Speckstein von Göpfersgrün<sup>1</sup>). Seine Erklärung, auf welche ich bei den einzelnen Punkten genauer eingehen werde, kommt im Allgemeinen darauf hinaus, daß zwischen dem dort vorhanden gewesenen Bitterspath und Quarz eine *gegenseitige Einwirkung* stattgefunden habe. Der Quarz habe einen Theil seiner Kieselerde abgegeben und dafür Bittererde aufgenommen, der Bitterspath dagegen seinen Gehalt an Kalkerde und Kohlensäure abgegeben und Kieselerde aufgenommen<sup>2</sup>).

Es liegt auf der Hand, daß der Magnesiagehalt des Bitterspats nicht ausgereicht haben würde, um sowohl diesen als den Quarz ohne Volumen-Verlust in Speckstein zu verwandeln und noch obendrein alle Zwischenräume mit Speckstein auszufüllen. Dieses Deficit deckt Blum durch die Annahme einer Magnesia-Exhalation. Es seyen wahrscheinlich bei der Bildung der Augitporphyre Magnesia-dämpfe aufgestiegen, vielleicht zwischen den Sprüngen und Rissen des Granits von Thiersheim, eine halbe Stunde von Göpfersgrün u. s. w.<sup>3</sup>) Dieser gasförmigen Magnesia wird nun außer der Dolomitisation des Urkalks u. a. auch die

1) S. 110—114; 115—128.

2) Blum, Pseudomorphosen S. 114 u. 116.

3) A. a. O. S. 123. Die vollständigste Entwicklung dieser Theorie. S. 355—367.

Bildung des Specksteins zugeschrieben. Abgesehen von der Räthselhaftigkeit des ganzen Vorganges, möchte doch, wenn er wirklich statuirt werden sollte, seine Anwendung auf den vorliegenden Fall manchen wichtigen Punkt unerklärt lassen, namentlich die vollkommene Erhaltung der Krystallformen; auch die Ausfüllungsmasse zwischen den Krystallen, dieser Stein des Anstoßes für alle bisherigen Erklärungsversuche, ist durchaus nicht genügend erklärt, obschon Blum dafür mehrere Hypothesen aufstellt, von denen weiter unten die Rede seyn wird.

So viele tüchtige Mineralogen sich bisher jenem interessanten Gegenstande zugewandt haben, so wenig sind doch die vorliegenden Thatsachen erklärt; alle früheren Erklärungsversuche mussten darum misslingen, weil man die auftreffendsten, aber auch schwierigsten Formen des Specksteins zu isolirt betrachtete<sup>1)</sup>), ohne ihren wesentlichen Zusammenhang mit dem ganzen Specksteinlager und das Verhältniss dieses Lagers zu seinen Umgebungen zu berücksichtigen. Aber nur auf diesem Wege ist eine Lösung jenes Problems, wenn sie irgend möglich ist, zu erwarten.

Im vorigen Herbste bot sich mir die willkommene Gelegenheit, die Specksteingruben von Göpfersgrün in Gesellschaft eines dortigen sehr tüchtigen Mineralogen, des Chemikers Hrn. F. Fikentscher in Redwitz, zu besuchen. Wenn es, nachdem so viele Versuche der tüchtigsten Männer der Wissenschaft mischlungen sind, ein Anfänger wagt, eine Theorie für die Bildung jenes Specksteinlagers aufzustellen und zu veröffentlichen, so möge seine Kühnheit in dem absoluten, längst gefühlten Mangel einer Erklärung jener That-

1) Dass Blum jenen Fehler, den er S. 115 f. rügt, ganz vermieden habe, muss ich in Abrede stellen. Die grosse Anzahl von Speckstein-Pseudomorphosen, welche er in seinem schätzbarren Werke abhandelt, zeigen, dass mitunter sämmtliche Gemengtheile ganzer Gebirgsarten, dass die aufs verschiedenartigste zusammengesetzten Substanzen der Umwandlung zu Speckstein unterliegen. Wenn alle diese Mineralien, deren Blum 14 aufzählt, bei ihrer Umwandlung dasselbe Produkt lieferten, so lag es nahe, nach einem allgemeineren Gesetz zu fragen, welches alle jene speciellen Fälle umfasst.

sachen, so wie in dem allgemeinen Interesse finden, welches dem fraglichen Gegenstande von jeher, und in neuester Zeit den pseudomorphen Bildungen des Mineralreichs im Allgemeinen sich zugewandt hat, sowie in der Ueberzeugung, daß auch durch den geringsten Beitrag zur Aufklärung so wichtiger Verhältnisse, wenn er auf sorgfältiger Beobachtung beruht, die Wissenschaft gefördert wird.

Durch die Güte des Hrn. Professors G. Rose, welchem ich meine Beobachtungen und Ansichten mittheilte, und welcher mich zu dieser Veröffentlichung derselben aufforderte, wurde mir die Gelegenheit, die reiche Folge von Göpfersgrüner Speckstein, welche das hiesige Königliche Mineralien-Kabinet besitzt, bei meiner Arbeit zu benutzen und dadurch eine grösere Vollständigkeit der Anschauungen zu erlangen.

Auch Hrn. F. Fikentscher verdanke ich manche wichtige Notizen über die geognostischen Verhältnisse jener Gegend.

Das Kärtchen auf Taf. II. über die *Situation des Specksteinlagers von Göpfersgrün* zeigt, daß sich dasselbe etwa eine Meile ostnordöstlich von Wunsiedel findet, und zwar nicht, wie die sonst treffliche Naumann-Cotta'sche Karte angiebt, im Granit, sondern auf der Grenze zwischen diesem und den krystallinisch-schiefrigen Gesteinen, welche auf der Cotta'schen Karte als „Glimmerschiefer“ bezeichnet sind, welche aber aus Glimmerschiefer, Thonschiefer und Grünstein (hier und da auch aus Serpentin, Chloritschiefer, Variolit etc.), häufig wechselnd und in einander übergehend, zusammengesetzt sind<sup>1)</sup>.

1) Hrn. Fikentscher ist darüber folgende Notiz zu verdanken: „Die Glimmerschieferpartie zeigt durchaus Uebergänge in den Urthonschiefer, welche für die gleiche Entstehung sprechen; daß Cotta dieselben nicht getrennt, ist nur zu loben. Der Grünstein kommt gewöhnlich in schwachen Lagern und auf Gängen in dem Glimmerschiefer vor und ist charakterisiert durch seine rhomboidalen Spaltungen. Mit dem Kalk in Gesellschaft tritt er in stärkeren Massen auf, bis zu einigen Lachtern mächtig, während ich im Glimmerschiefer nur schwache Lagen von einigen Zollen bis zu einigen Fuß Mächtigkeit kenne“.

Diese metamorphen Schiefer werden von zwei fast parallelen, mehrfach unterbrochenen Zügen von *Urkalk* in sehr steil stehenden Schichten von WSW. nach ONO. durchsetzt. Der nördlichere dieser Züge beginnt am Granit bei Tröstau, durchsetzt mit einigen Unterbrechungen bei Wunsiedel und Sinnatengrün den Glimmerschiefer, und bildet von da ab bis Hohenberg die Begrenzung der metamorphen Gesteine gegen den Granit und Basalt; der südlichere geht von Pullenreuth mehrfach unterbrochen über Redwitz und Arzberg bis Schirnding. Die Schichten des ersteren sind im Allgemeinen steiler als die des letzteren, namentlich auf der nordöstlichen Hälfte, von Sinnatengrün bis Hohenberg, wo der Urkalk und die daran grenzenden Gesteine bei der Erhebung des Granits mehr nach Süden gedrängt und dem anderen Zuge genähert sind.

Diese Urkalkschichten, zu welchen unser Specksteinlager in genauerer Beziehung steht, bestehen in der Hauptmasse aus einem meist grobkörnigen milchweisen bis bläulich grauen Marmor, hier und da mit einzelnen dünnen Graphitlagen durchzogen, seltener mit eingesprengten Körnern und feinkörnigen Massen von Magnetkies, häufig kommt in den oberen Schichten Brauneisenstein vor, zum Theil in grossen Massen und von ausgezeichneter Beschaffenheit, theils als Glaskopf, theils als Pecheisenstein, theils in Pseudomorphosen von Eisenkies. — Fast überall ist der Kalk entweder theilsweis (und dann stets in den oberen Schichten), oder ganz durch Dolomit vertreten. Die senkrecht stehende Kalkschicht bei Sinnatengrün ist von Dolomit wie mit einem Mantel umgeben.

Charakteristisch für die metamorphen Gesteine jener Gegend sind die *Quarzbildungen*, welche namentlich an deren nördlicher Grenze gegen den Gneis, Granit und Basalt Spalten und Risse ausfüllen und an einigen Punkten ziemlich bedeutend auftreten. In den Drusenräumen der meist sehr zerklüfteten Dolomite findet man außer den Bitterspathkrystallen häufig Quarzdrusen, und der Brauneisenstein von Arzberg ist mitunter mit Chalcedon überzogen.

Namentlich zeichnet sich in dieser Hinsicht der Dolomit des Strählerberges bei Redwitz aus. Hier sind die Spalten und Drusenräume, welche oft eine Höhe von  $1\frac{1}{2}$  Zoll und darüber erreichen, theils mit Bitterspath-Rhomboëdern, theils mit den schönsten wasserhellenden Quarzkristallen erfüllt, welche meist von beiden Seiten angeschossen und häufig durch einander gewachsen sind. Auf ihren Anwachstellen zeigen diese Quarzkristalle sehr glattflächige und scharf markirte rhomboëdrische Eindrücke, welche an der Biegung der Flächen und durch ihre ganze Gruppierung leicht als von Dolomit herrührend zu erkennen sind, — ein Beweis, dass sie eine spätere Bildung als der Dolomit, und dass sie aus wässriger Lösung krystallisiert sind<sup>1</sup>).

Auf dieselbe Weise sind gewiss alle übrigen Quarzbildungen der dortigen Gegend, welche denen des Strählerberges sehr ähnlich sind, entstanden.

Alle dortigen Quellen, welche aus Granit und Glimmerschiefer hervorbrechen, haben einen nachweisbaren Kieselerdegehalt<sup>2</sup>), welcher sich überdies auch aus der Häufig-

1) Eine gleichzeitige Bildung beider hätte nicht eine so vollkommene Ausbildung der Dolomitformen auf Kosten des Quarzes zugelassen, und ein späteres Eindringen des Dolomits in den Quarz ist rein undenkbar.

2) Es lassen sich die dortigen Quellen in zwei Abtheilungen bringen:

1. Die aus Kalklagern kommenden zeichnen sich durch ihre hohe, stets gleichbleibende Temperatur, und durch ihren Gehalt an kohlensauem Kalk aus; sie sind oft sehr stark. Auf der Karte habe ich mehrere derselben, nach genauen Angaben des Herrn Fikentscher notirt. Nach ihrer Temperatur müssen sie aus großer Tiefe kommen.

2. Die Granit- und Glimmerschiefer-Quellen sind nie so bedeutend, variieren im Sommer und Winter um 2 bis 4 Grade, indem sie im Mittel die Temperatur jener Gegend (in Redwitz = + 5° R, in dem höher gelegenen Wunsiedel noch niedriger) zeigen. „Die meisten haben kaum eine Spur von schwefelsauren Salzen, nur höchst geringe Mengen von salzsauren Salzen, und stets ziemliche Mengen von Kieselerde“.

Genaue Untersuchungen des Hrn. Fikentscher haben dies festgestellt.

keit der an manchen Punkten nicht auszurottenden Equiseten ergiebt<sup>1</sup>).

Dem Dolomit des Strählerbergs entspricht in dem nördlichen Kalkzuge der Lage nach das Specksteinlager von Göpfersgrün, indem es zu dem Kalk von Göpfersgrün in demselben Verhältnisse steht, wie jener Dolomit zu dem Urkalk von Redwitz. Auch in den Formen zeigen beide eine auffallende Uebereinstimmung.

Der sogenannte *dichte* Speckstein von Göpfersgrün, welcher die Hauptmasse des Lagers bildet, zeigt nämlich beim Zerschlagen eine Art körnig-schiefriger, dolomitähnlicher Textur. Er besteht aus lauter kleinen, zusammengehäuften, anscheinend krystallinischen Körnchen<sup>2</sup>), welche aber im Innern keine Spur eines krystallinischen Gefüges zeigen. Nicht selten sieht man einzelne durchgehende grünlich-graue Streifen, ganz und gar, wie sie der Dolomit des Strählerberges zeigt, da, wo er an den Grünstein grenzt und in denselben übergeht. Ich habe mehrere Stücke von beiden Fundorten mitgebracht, welche eine auffallende Aehnlichkeit haben.

Ausserdem finden sich in dem Specksteinlager auch jene Drusen von Quarz- und Bitterspath-Krystallen wieder, nur dass hier die Zwischenräume ausgefüllt sind und die ganze Masse aus Speckstein besteht.

Dass dieser Speckstein wirklich aus den Massen, deren Form er trägt, entstanden sey, beweisen zahlreiche Uebergänge.

In den Göpfersgrüner Specksteingruben finden sich häufig jene Quarzmassen, von denen ich oben sagte, dass sie die Glimmerschieferpartie, und namentlich deren Nordgrenze, charakterisiren, theils unverändert, theils in Speckstein über-

1) Ueberhaupt möchte es für die Löslichkeit der Kieselerde in Wasser und für den Kieselerdegehalt der meisten Gewässer keinen schlagenderen Beweis geben, als die Kieseltheile mancher Pflanzen und die Kieselshalen der Infusorien.

2) Wenn man nämlich diese Specksteinmasse genau mit der Loupe betrachtet, so sieht man häufig, dass dieselbe aus lauter kleinen Rhomböedern zusammengesetzt ist u. s. w." Blum, Pseudom. S. 113.

gehend, vor. Ich kann nur bestätigen, was Blum darüber sagt<sup>1)</sup>: „Sie zeigen eine stängelig-strahlige Zusammensetzung, so dass von mehreren Punkten Stängel strahlig auslaufen und diese sich nicht selten berühren; einzelne Stängel der Art sind zuweilen deutlich krystallisiert. Diese Quarzmassen lassen besonders eine Veränderung im Speckstein sehr gut verfolgen, und unterlagen auch wohl, ihrer Natur nach, am ersten derselben, denn die Umwandlung beginnt, wie man dies an Handstücken augenfällig bemerken kann, besonders zwischen den Stängeln und an den Berührungs punkten der Strahlen, sie schreitet von hier weiter an vielen Stellen quer in die Stängel vor, was durch eine Menge von Sprüngen an denselben zu erkennen ist, die mit feiner Specksteinmasse erfüllt sind, so dass endlich ein förmliches Gemenge von Speckstein und Quarz entsteht, an dem man aber zuweilen noch ziemlich deutlich das stängelig-strahlige Gefüge zu erkennen vermag, bis auch dieses bei gänzlicher Veränderung verschwindet“ u. s. w.

Vollkommen deutliche Uebergänge von Dolomit in Speckstein hat Blum nicht in Göpfersgrün gefunden, wohl aber an einer Stufe von Marlborough in Vermont, beobachtet. An einem Handstück vom Strählerberg, gegenwärtig im Besitz des Chemikers Herrn W. Mensing in Erfurt, mit welchem ich jene Gegend besuchte, lässt sich ein solcher Uebergang sehr deutlich bemerken und genau verfolgen<sup>2)</sup>.

Noch deutlicher aber sind die Uebergänge in Speckstein an sämmtlichen metamorphen Gesteinen, welche das Specksteinlager umgeben. Dasselbe ist nämlich keineswegs scharf begrenzt, sondern verläuft nach allen Richtungen in den Glimmerschiefer, Thonschiefer, Grünstein und Dolomit, wie ich durch verschiedene Handstücke aufs un-

1) S. 118 f.

2) Nachträglich bemerke ich hier, dass ich solche Uebergänge, sowohl von Quarz, als von Dolomit und Grünstein in Speckstein an einigen aus Göpfersgrün und vom Strählerberge mitgebrachten Stücken beobachtet und dem hiesigen Königlichen Mineralienkabinett etliche Beweisstücke übergeben habe.

widerleglichste beweisen kann. Alle diese Gesteine sind in der Umwandlung begriffen<sup>1</sup>).

**Blum** rechnet die Umänderung dieser Gesteine, sowie alle übrigen Speckstein-Pseudomorphosen (mit Ausnahme der nach Hornblende), die er in seinem schätzbarsten Werke, dem vollständigsten und reichhaltigsten über diesen Gegenstand, anführt, unter die Umwandlungs-Pseudomorphosen, durch Austausch von Bestandtheilen hervorgerufen.

**Bischof**<sup>2</sup>) zieht diese Art der Umänderung für sämtliche Speckstein-Pseudomorphosen in Zweifel; dass sie we-

1) S. auch **Blum**, Pseudom. S. 122.

2) **Bischof**, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1847.

Bd. I. S. 791 f.: „Unter allen im Mineralreich stattgefundenen und noch stattfindenden Pseudomorphosen ist die Umwandlung in Speckstein der häufigste pseudomorphe Proces, der die verschiedensten Fossilien ergriffen hat, denn wir kennen nicht weniger als 15 Fossilien, in deren Formen Speckstein vorkommt.“

„Alle bis jetzt analysirten Specksteine zeigen in ihrer Zusammensetzung eine sehr nahe Uebereinstimmung; denn **Lynchell's** und **Berzelius** Annahme, dass er aus gleichen Atomen Kieselerde und Magnesia besteht, wobei letztere zuweilen durch Eisenoxydul ersetzt und gewöhnlich mit etwas Talkerdehydat gemengt ist, stimmt mit jenen Analysen so nahe überein, als es bei irgend einem Fossil, das in verschiedenen Varietäten auftritt, der Fall ist. Gleichwohl findet sich der Speckstein nur als ein secundäres, aus anderen Fossilien hervorgegangenes Fossil, wie er denn auch nie in selbsständiger Form, sondern entweder nur in derben Massen, nierenförmig, traubig, stalaktitisch, eingesprengt, oder in Umwandlungspseudomorphosen vorkommt. Es ist daher nicht die Kraft der Krystallisation, welche aus den verschiedenartigsten Substanzen eine gleichförmige Zusammensetzung hervorruft, wie etwa aus den verschiedenartigsten Soolen immer dasselbe Kochsalz herauskristallisiert. Sehen wir nun, wie Fossilien, die aus den verschiedenartigsten Bestandtheilen bestehen, wie Bitterspath und Quarz, Spinell und Granit, Andalusit und Augit u. s. w. durch ihre Umwandlung stets denselben Speckstein geben: so können wir kaum zu einem andern Schlusse kommen, als dass das Material des ursprünglichen Fossils keinen Einfluss auf die Umwandlung haben kann. Dies ist aber nur durch die Annahme zu begreifen, dass bei allen diesen Umwandlungen das ganze ursprüngliche Fossil, nach vorausgegangener Zersetzung, von den Gewässern fortgeführt wurde und an seine Stelle das in ihnen aufgelöste Magnesiasilicat trat“.

nigstens auf den Speckstein von Göpfersgrün gewiss keine Anwendung finde, war mir gleich anfangs klar, ebenso dass diese Umwandlung auf keinem andern als auf nassem Wege vor sich gegangen seyn könne; letzteres scheint mir aus dem im Göpfersgrüner Speckstein nie fehlenden Gehalt an Magnesiahydrat, sowie aus dem bekannten, in allen Compendien angegebenen Umstände hervorzugehen, dass der Speckstein erhitzt, schwarz, wird und bei fortgesetztem Glühen sich wieder weiss brennt. Ist er denn einmal weiss, so kann er nicht wieder schwarz gebrannt werden. Wäre er, wie Blum annimmt, auf feurigem Wege entstanden, so müfste er bereits weiss gebrannt seyn.

Die Analysen, denen ich den Speckstein von Göpfersgrün unterwarf, ergaben fast dasselbe Resultat. Der reinste Speckstein, welcher in den Quarzformen, sowie in der Ausfüllungsmasse zwischen derselben sich findet, ergab fast reines Magnesiasilicat, mit geringen Spuren von Eisenoxydul, Manganoxydul und Magnesiahydrat; der unreinere, in der Form des dichten Dolomits enthält von diesen Substanzen gröfsere Mengen, sowie schwefelsaure Kalkerde. In einem gelblichen Speckstein, welcher die Form des Glimmerschiefers trägt, fand ich außerdem etwas Chrom, wahrscheinlich als Chromsäure die Kieselsäure ersetzend<sup>1</sup>).

Die plutonischen Gesteine des Terrains zeigen fast überall auffallende Spuren von Zersetzung, namentlich der Basalt<sup>2</sup>).

Jedenfalls ist durch die Tagewasser sowohl Kieselerde als Magnesia der umgebenden krystallinischen Gesteine gelöst worden; das magnesiasilicathaltige Wasser hat die von ihm durchdrungenen Gesteine aufgelöst und statt deren den Speckstein abgesetzt. Dafs die verschwundenen Quarzkry-

1) Die genaueren Resultate der Analysen kann ich für jetzt leider noch nicht geben, da meine beschränkte Zeit mir nicht erlaubt hat, diese sehr umfassenden Arbeiten zu vollenden.

2) Einige Basaltwacken der dortigen Gegend sollen ebenfalls bei nächster Gelegenheit analysirt und die Resultate veröffentlicht werden.

Da es nicht vorauszusehen war, wann ich diese Lücke auszufüllen im Stande seyn würde, so möchte ich diese Veröffentlichung nicht noch länger hinausschieben. Möge mir deshalb Nachsicht zu Theil werden!

stalle Kieselerde und der verdrängte Dolomit Magnesia enthielt, ist dabei, wie aus der Menge der übrigen Pseudomorphosen, deren Resultat Speckstein ist, hervorgeht, nicht wesentlich.

Es muss durchaus angenommen werden, dass sowohl Quarz, als Magnesia in Wasser löslich sey, wenn auch nur in geringem Maafse. Bischof sagt über die *Magnesia*<sup>1)</sup>: „Es giebt keinen andern Bestandtheil des Mineralreichs, der bei den Umwandlungen der Fossilien eine so ausgebreitete Rolle spielt, als diese Erde. . . Ohne Rücksicht auf irgend eine Ansicht über die Entstehung dieser Umwandlungen zu nehmen, muss jeder, der diesen Verhältnissen seine Aufmerksamkeit schenkt, zu dem Schlusse kommen, dass die Magnesia diejenige Erde ist, welche am meisten ihren Ort wechselt. Gewinnen wir aber die volle Ueberzeugung, dass, mit Ausnahme der vulkanischen Wirkungen, alle übrigen Ortsveränderungen im Mineralreiche, und ganz ausschliesslich (?) die Pseudomorphosen auf nassen Wege von statten gegangen sind und noch gehen: so muss in den Gewässern die Magnesia einer der frequenteren Bestandtheile seyn“.

Wenn man die grossartigen Resultate der Verwitterung betrachtet, wie sie an den Silicaten der vulkanischen Steine vorliegen, so ist die Frage nach dem Verbleiben der aufgelösten Substanzen eine vollkommen gerechtfertigte. Auf diese Frage giebt es keine genügendere Antwort, als z. B. das Specksteinlager von Göpfersgrün. Ohne diese Antwort würde jene Frage ungelöst bleiben. Ueberhaupt wird die Chemie bei Betrachtung solcher Verhältnisse von der Annahme absoluter Unlöslichkeit immer mehr zurückkommen müssen<sup>2)</sup>. Freilich ist die Löslichkeit oft eine sehr ge-

1) Lehrb. d. chem. u. physikal. Geologie Bd. I. S. 789.

2) Wenn die Geologie erst wahrhaft zur Wissenschaft geworden ist, seitdem sie die Grundsätze der Chemie nicht mehr geringschätzt, sondern an dem Maafstabe dieser Wissenschaft die Resultate ihrer Forschung prüft, so wird umgekehrt auch die Chemie dabei gewinnen, wenn sie den Resultaten der geologischen Erfahrungen, welche für das Experiment

ringe, aber sowohl die Massen der verwitterten Gesteine, deren Bestandtheile für die gewöhnliche chemische Einwirkung ebenfalls für unlöslich gelten, als anderseits die häufigen Absätze von Verwitterungsprodukten weisen uns auf einen Vorgang hin, der seit Jahrtausenden, ja seit Millionen von Jahren angedauert haben muss. Bischof<sup>1</sup>) berechnet, dass unter den gewöhnlichen Verhältnissen eine der Umwandlung in Speckstein fähige Schicht von 1 Fuß Höhe zu dieser Umwandlung 47619 Jahre brauchen würde. Dies gäbe für das Göpfersgrüner Specksteinlager, soweit dasselbe bis jetzt bekannt ist, eine Andauer von mehr als 2 Millionen Jahren; doch sind die Bedingungen dort jedenfalls günstiger. Der Umwandlungsproces kann als noch fortdauernd angenommen werden, da die Bedingungen dazu gegeben sind.

Während der langen Dauer jenes Absatzes müssen übri-

im Laboratorium meist zu grossartig sind, ihre vollste Theilnahme widmet. Als eine herrliche Frucht, welche aus solchem Ineinandergreifen beider Wissenschaften erwachsen ist, muss Bischofs ausgezeichnetes Werk: Lehrbuch der chem. und physikal. Geologie, Bonn 1847, bezeichnet werden.

- 1) Bd. I. S. 795. „Löset Wasser 0,00002 seines Gewichts kieselsaure Magnesia auf, ist das specifische Gewicht des Talk 2,7: so ist das Volumen des letzteren 0,000007 von dem des Wassers, wenn jenes Silicat sich als Talk aus demselben abscheidet. Gehen auf einer gewissen Fläche jährlich 3 Fuß Meteorwasser nieder, dringt alles dieses Wasser in das Gestein, löst es aus demselben jene Menge kieselsaure Magnesia auf, und setzt es dieselbe irgendwo wieder ab, so bildet dieser Absatz im Jahre eine Schicht von  $3 \cdot 0,000007 = 0,000021$  Fuß Höhe, mithin in 47619 Jahren eine Schicht von 1 Fuß Höhe. Innerhalb dieses Zeitraums könnte demnach irgend eine Gesteinsschicht von dieser Mächtigkeit, welche einer Umwandlung in Talk oder Speckstein fähig wäre, pseudomorphosirt, oder mit andern Worten fortgeführt werden, während an ihre Stelle eine aus diesen Fossilien bestehende Schicht von ähnlicher Mächtigkeit treten würde. Befindet sich eine solche, zur Umwandlung in Talk oder Speckstein fähige, Gesteinsschicht in einer Mulde, in welcher bedeutend grössere Wassermassen eindringen, so steigt sich der Effekt. Hält ein solcher Umwandlungsproces Millionen Jahre lang an, so können wir Umwandlungen von Gesteinen, etwa in Serpentin, von Hunderten von Füssen Mächtigkeit, ohne Schwierigkeit begreifen.“

gens die Gewässer ihren mineralischen Gehalt an verschiedenen Punkten jenes Reviers in verschiedenen Perioden mehrfach geändert haben. Brachten sie vorherrschend Kieselerde, so entstanden in den Klüften der Dolomite etc. die Quarzdrusen; enthielten sie Magnesiasilikat, so wurde Speckstein gebildet. Der nachweislich mehrfach eingetretene Fall, dass ein und dasselbe Gestein plötzlich oder allmälig einer andern Durchwässerung ausgesetzt wurde, musste entweder dadurch eintreten, dass die Gewässer, welche es bisher durchdrangen, ein vorhandenes Gestein, welches bisher die Quelle ihres mineralischen Gehalts war, vollständig zersetzt hatten und dass nun ein anderes an die Reihe kam, oder auch dadurch, dass in Folge irgend einer Hebung oder Senkung der Lauf der Gewässer geändert wurde. Denn die Specksteinbildung kann bis in sehr frühe Perioden der Bildung der Erdoberfläche hinaufreichen. Alle diese Processe mussten sehr allmälig vor sich gehen und Jahrtausende lang anhalten.

Indem ich nun zu einer specielleren Erklärung der einzelnen Formen übergehe, welche mir vom Göpfersgrüner Speckstein bekannt sind, werde ich auf das Vorhergehende mitunter zurückkommen müssen, und Manches wird seine Begründung finden, was jetzt als blofse Behauptung dasteht.

Zunächst sind es *die traubigen und knolligen Formen*, welche einer besonderen Beachtung verdienen, da sie über den Verlauf der Specksteinbildung und die Entstehung der Ausfüllungsmasse Aufschluss geben.

Die Asterkrystalle nach Quarz und Bitterspath findet man nämlich niemals freistehend, sondern stets in eine dichte Specksteinmasse von derselben Beschaffenheit eingeschlossen. Wo die Krystalle in engen Spalten und Gängen von beiden Seiten angeschossen waren, da füllt die dazwischen liegende Specksteinmasse den ganzen Gang aus; wo dagegen einzelne Krystalle frei in einen hinreichend grossen Raum ragten, da bildet der sie umgebende Speckstein nierenförmige oder traubige Massen.

Auf der Taf. II. habe ich diese Verhältnisse durch Zeichnung einiger instructiven Specksteinformen zu veranschaulichen gesucht.

Fig. 1. Taf. II. stellt eine solche nierenförmige Specksteinbildung, welche sich in meinem Besitz befindet, dar. Die Knolle ist durchschnitten; im Inneren derselben sieht man sehr deutlich den früheren Quarzkristall, um welchen sich der Speckstein ansetzte. Eine etwas dunkler (bräunlich) gefärbte Schicht in der Mitte der darüber gelagerten Masse beweist die concentrische Ablagerung derselben.

Fig. 2. (ebenfalls aus meiner Sammlung) ist ein ganz ähnliches Stück. Durch einen glücklichen Schlag ist die Spitze eines Quarzkristalles, welcher sich ebenfalls in der Mitte einer solchen Niere befindet, blosgelegt. Daneben ist der abgeschlagene Deckel *B* abgebildet.

Fig. 3. ist nach einem sehr instructiven Stücke des hiesigen Königl. Mineralien-Kabinets gezeichnet. Auf zwei auf einander senkrecht stehende Flächen eines Drusenraums hat sich der Speckstein nierenförmig abgesetzt. Die dem Beschauer zugekehrte untere Fläche war mit Bitterspathkristallen bewachsen, welche namentlich an der unteren und rechten Seite, wo die nierenförmige Aufbildung abgeschlagen ist, gut zu erkennen sind. Auf der rechten Seite sieht man bei *a* einen ziemlich großen Bitterspathkristall, welcher an der hervorragenden Seitenecke die Fläche des zweifach spitzeren Rhomboëders zeigt. — An der oberen, darauf senkrechten Seite der Krystalldruse waren dünne Quarzkristalle angeschossen; man sieht sehr deutlich, besonders an der bogigen Grenze (*xz*) der Umgebung der Quarzkristalle, dass immer um diese die Specksteinmasse sich concentrisch angelegt hat. Auch ist es klar, dass bei fernerer Aufbildung der ganze innere Drusenraum mit Speckstein ausgefüllt worden wäre. Die Fig. 1 — 3 abgebildeten Stücke bestehen ganz aus reinem Speckstein.

Blum meint<sup>1)</sup>, dass die Ausfüllungen in gewissen Fällen von Kieselerde herrühren, welche bei der Umwandlung

1) S. 120.

des Quarzes zu Speckstein frei geworden sey und sich bei ihrem Austritt aus den Krystallen mit Bittererde zu Speckstein verbunden habe, so daß die Krystalle mit einer gleichen Masse umgeben worden seyen. Die nierenförmigen Specksteinmassen, welche von der Ausfüllungsmasse zwischen den Krystallen offenbar nicht getrennt werden dürfen, erklärt er für Pseudomorphosen von Chalcedon, indem die von der Magnesia ausgetriebene Kieselerde sich als Chalcedon nierenförmig angesetzt und erst später die Umänderung in Speckstein erlitten haben soll — ein Vorgang, den ich mir zu denken nicht im Stande bin, denn was sollte die Kieselerde, wenn sie aus den Quarzkristallen ausgetreten wäre, gehindert haben, sich mit der Magnesia, welche doch, den Quarzkristall umändernd, fortwährend zuströmen mußte, *sogleich* zu Speckstein zu verbinden? — Doch beide Ansichten haben, wie wir sehen werden, das Grundfalsche, daß sie die Aufbildung der Masse zwischen und auf den Krystallen als eine Folge der Umänderung des Quarzes ansehen, während sie doch früher eintritt, als jene Umänderung; beide sind eben so unhaltbar, wie eine dritte<sup>1)</sup>: es seyen die (Bitterspath-) Krystalle in einer anderen Mineralsubstanz, vielleicht in Quarz oder derbem Braunschweigspath, eingewachsen gewesen, und beide hätten die gleiche Umwandlung erfahren.

Einige sehr schöne Handstücke des hies. Königl. Mineralien-Kabinets „Speckstein auf Dolomit von Thiersheim“ (in der Nähe von Göpfersgrün) beweisen, daß diese traubigen Massen ursprünglich *als Speckstein* abgesetzt worden sind, und zwar früher, als die Krystalle pseudomorphosirt wurden, also nicht in Folge der Zersetzung derselben. Fig. 4. habe ich eins derselben zu zeichnen versucht. Auf einer Drusenfläche des Dolomits sind kleine gelbliche durchscheinende Bitterspath-Rhomboëder in großer Menge zusammengehäuft, und viele kleine beerenförmige Specksteinmassen bis zur Größe einer Erbse haben sich auf den hervorragendsten Krystallen abgesetzt. Untersucht man das

1) S. 113.

Innere einer solchen Kugel, so findet man in der Mitte allemal einen noch völlig unveränderten Bitterspathkrystall<sup>1)</sup>), ein Beweis, dass die Specksteinmasse nicht durch Zersetzung des Bitterspaths entstanden ist. Hiermit fällt die ganze Theorie Blums, und es wird zur evidenten Gewissheit: *dass der Speckstein von außen her als Magnesiasilicat zugeführt worden ist.*

Hätte der Absatz länger gedauert, so würden die jetzt noch kleinen Kugeln sich berührt und nach und nach eine nierenförmige Oberfläche gebildet haben, bis endlich der ganze Drusenraum mit dichtem Speckstein erfüllt worden wäre. Während dem hätte die Umwandlung des Dolomits in Speckstein auch begonnen, wäre von der Oberfläche der Bitterspathkrystalle aus nach innen fortgeschritten, und nach einer hinreichend langen Einwirkung hätten wir einen Speckstein vor uns, wie er das Lager von Göpfersgrün bildet.

Ehe die Umwandlung der Krystalle begann, hatte sich die aufgebildete traubige Masse vielleicht Jahrhunderte lang consolidirt, und die Umwandlung selbst schritt gewiss mit grösster Allmäligkeit von Atom zu Atom fort; nur dadurch war es möglich, dass die Formen der verdrängten Minerale in dieser Schärfe und Vollkommenheit erhalten wurden. Auch würde jede andere Art der Pseudomorphosierung, durch Verlust oder Aufnahme oder Austausch von Bestandtheilen eine mehr oder minder bedeutende Zerstörung der Form zur Folge gehabt haben.

Um sich den Proces der Umwandlung vorzustellen, muss man sich die Gesteine nicht so undurchdringlich denken, wie es gewöhnlich geschieht. Auch in dem dichtesten Kör-

1) Auffallend ist es, dass sich hier der Speckstein um einzelne Krystalle abgesetzt hat, anstatt, wie man vermuthen sollte, die ganze Fläche des Drusenraums gleichmässig zu überziehen. Allein wenn man bedenkt, dass die Quantität des im Wasser gelösten Magnesiasilicats nur äusserst gering seyn konnte, und dass sich dasselbe, wenn es die Wahrheit hatte, vermöge der Anziehung des Gleichartigen lieber auf Speckstein als auf Bitterspath absetzte, so begreift man leicht, dass an denjenigen Stellen, wo sich die ersten Atome Magnesiasilicat absetzten, solche Anhäufungen von Speckstein entstehen mussten, wie sie das abgebildete Stück zeigt.

per liegen die Atome nicht so eng an einander, dass nicht gewisse Zwischenräume da wären, in welche Flüssigkeiten einzudringen vermöchten. Einen vollkommen dichten Körper giebt es nicht.

Dringt aber Wasser, welches kieselsaure Magnesia aufgelöst enthält, in Gesteine ein, welche der Umwandlung zu Speckstein fähig sind, so löst es dieselben auf und setzt seinen Gehalt an Magnesiasilicat an die Stelle des aufgelösten Atoms, während es die Lösung fortführt.

Alle Mineralien, in deren Form wir den Speckstein antreffen, so verschiedenartig sie auch zusammengesetzt sind, stimmen darin überein, dass sie *schwer löslich* sind. (Die meisten gelten, wie Speckstein selbst, für unlöslich.) In der Form leichtlöslicher Mineralien findet man den Speckstein vielleicht deswegen nicht, weil die geringe Menge kieselsaurer Magnesia, welche in einer gewissen Quantität Wasser enthalten ist, den Raum eines leichter löslichen Minerals nicht ausfüllt, welches dieselbe Quantität Wasser auflöst. Die Pseudomorphosen des Specksteins nach Kalkspath machen hiervon, wie wir weiter unten sehen werden, nur scheinbar eine Ausnahme.

Ich komme jetzt, indem ich in der Beschreibung der wichtigsten Modificationen des Göpfersgrüner Specksteins fortfahre, zu den Ablagerungen von *Chalcedon*, welche man mitunter auf den traubigen und nierenförmigen Specksteinmassen findet. Das hiesige Königl. Mineralien-Kabinet besitzt vier Stücke, welche dies Vorkommen sehr schön zeigen. Auf den zu Speckstein gewordenen Quarzkristallen sitzt zunächst die gewöhnliche nierenförmige Specksteinmasse, und auf dieser ein Chalcedon, welcher in einigen Fällen lauter concave Flächen hat oder von allen Seiten her concave Eindrücke zeigt, ein Zeichen, dass er in einer Höhlung sich bildete, welche rings von den convexen traubigen Formen des Specksteins umgeben war. Er ist offenbar eine spätere Bildung als die Specksteinnieren, auf denen er aufsitzt und welchen er seine Form verdankt. Oft findet man dicht unter der Oberfläche von Specksteinnie-

ren dünne concentrische Chalcedonschichten, dann wieder Speckstein. Doch diese Bildungen beweisen keineswegs, was Blum<sup>1)</sup> daraus folgert, dass dies die aus den umgeänderten Quarzkristallen ausgeschiedene Kieselerde sey, und dass dieser Bildungsweise überhaupt die Nierenform des Specksteins zugeschrieben werden müsse; sondern dass die das Gestein durchdringenden Gewässer in verschiedenen Perioden diese oder jene Mineralsubstanz mitbrachten und absetzten, je nachdem sie vorher das eine oder andre Gestein zersetzend durchdrungen hatten. Dass solche Kieselerdeabsätze späterhin eben so gut eine Umänderung in Speckstein erleiden können, wie es von den Quarzkristallen feststeht, das ist damit gar nicht in Abrede gestellt.

Eine sehr gewöhnliche Erscheinung am Göpfersgrüner Speckstein sind *Dendriten*; sie sind gelbbraun bis schwarz, und finden sich gewöhnlich auf den Flächen der pseudomorphen Krystalle, welche fast stets einen dunkel gefärbten Ueberzug haben und sich alsdann aus der umgebenden Specksteinmasse sehr gut herausschlagen lassen. Die Substanz dieses Ueberzugs reagirt auf Eisen und Mangan, und ist jedenfalls dem Gehalt des Dolomits an kohlensaurem Eisen- und Mangan-Oxydul zuzuschreiben, welche sich bei der Zersetzung und Umwandlung in den feinen Spalten, namentlich auf den Krystallflächen, absetzten, höher oxydierten, Wasser aufnahmen, und als Eisen- und Manganoxydhydrat niedergeschlagen wurden.

Die *Kalkspathformen*, deren ich oben erwähnte, machen in gewissen Beziehungen eine Ausnahme von allen übrigen Speckstein-Pseudomorphosen, und verdienen deshalb einer besondern Erwähnung. Es sind die gewöhnlichen Skalenöder des Kalkspaths ( $a : \frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a : c$ ), welche in Göpfersgrün seit einer Reihe von Jahren zwar nicht mehr gefunden worden sind, deren früheres Vorkommen jedoch in dortiger Gegend bekannt ist. Blum bezweifelt dasselbe<sup>2)</sup>)

1) S. 120.

2) S. 111. „Alle Krystalle, welche man beim Speckstein als von Kalkspath stammend anführt, möchten vom Bitterspath abstammen... Land-

mit Unrecht. Auf dem hiesigen Museum befinden sich zwei derartige Stufen, die gar keinen Zweifel zulassen; die Skalenoöder sind ziemlich groß und mehrfach durch einander gewachsen. Die Oberfläche derselben ist rauh und drusig, während bei allen übrigen Speckstein-Pseudomorphosen die Form des ursprünglichen Fossils aufs vollkommenste, bis auf die feinste Streifung, erhalten ist. Ferner kann man sehr deutlich erkennen, dass das Innere dieser Skalenoöder aus kleinen zusammengehäuften Rhomboödern besteht, welche sich sogleich als die des Dolomits (Bitterspats) ergeben, während die Speckstein-Pseudomorphosen nach Quarz und Bitterspath im Innern strukturlos erscheinen. Es bleibt hier gar nicht zweifelhaft, dass diese Kalkspathformen als Pseudomorphosen zweiten Grades zu betrachten sind, indem der Kalk zuerst in Dolomit, und diese pseudomorphe Form später in Speckstein umgewandelt worden ist. Blum beschreibt in seinem Werke über die Pseudomorphosen etc. S. 51—56 mehrere Fälle von Pseudomorphosen von „Bitterspath nach Kalkspath“, welche unter einander und mit unserem vorliegenden Falle sehr genau, und namentlich darin übereinstimmen, dass das Äussere rauh und drusig erscheint, und dass im Innern meist eine Anhäufung von kleinen Bitterspathkrystallen sich gebildet hat. Da der Speckstein nach allen Erfahrungen stets die Form des verdrängten Minerals aufs genaueste bewahrt, so lässt sich nichts Anderes annehmen, als dass er diese Kalkspathformen schon außen drusig und innen aus Bitterspathkrystallen zusammengesetzt, d. h. in Bitterspath pseudomorphosirt, angetroffen habe.

Diese Doppel-Pseudomorphosen sind in doppelter Beziehung von grossem Interesse. Einmal sehen wir an ihnen

grebe sagt, dass die meisten Speckstein-Krystalle die Gestalt des Dodecaëders (Scalenoöders) hätten, eine Angabe, die wohl auf einem Irrthum beruht; ich muss wenigstens gestehen, dass mir dieselbe bis jetzt nicht vorgekommen ist etc. . . . Die chemischen Beziehungen, in welchen Bitterspath und Speckstein zu einander stehen, indem beide Talkerde als Bestandtheil ihrer Zusammensetzung aufzuweisen haben, lässt wohl auch bei weitem eher zu, jene rhomboëdrischen Formen als von ersterem stammend anzusehen".

den wesentlichen Unterschied zwischen einer Umwandlungs-Pseudomorphose durch Austausch der Bestandtheile, und einer Verdrängungs-Pseudomorphose. Die Umwandlung des Kalkspaths in Bitterspath gehört offenbar in die erste Kategorie: Wasser, welches kohlensaure Magnesia enthält, durchdringt den kohlensauren Kalk, löst ihn auf, und das Magnesiacarbonat verbindet sich (vermöge der grossen Neigung der Magnesia zu Doppelsalzen) mit einem gleichen Theile des Kalkcarbonats zu Bitterspath (Dolomit). Bei einem solchen Vorgange muss stets durch die Krystallisationskraft der entstehenden Verbindung eine grössere oder geringere Zerstörung der Form stattfinden; solche Pseudomorphosen werden immer eine etwas rauhe Oberfläche zeigen. Löst sich die verdrängte Substanz (hier der Kalk) leichter, als die hinzukommende (die kohlensaure Magnesia), so wird das entstehende Produkt locker und zerklüftet erscheinen; denn nicht aller kohlensaure Kalk, welchen das Wasser löst, geht die neue Verbindung ein, sondern nur ein gleicher Anteil, wie die im Wasser gelöste kohlensaure Magnesia. Ganz anders verhält es sich mit den Verdrängungs-Pseudomorphosen; hier wird die Form des verdrängten Fossils stets besser bewahrt werden, und zwar um so genauer, je langsamer der Prozess vor sich geht, d. h. je geringer die Löslichkeit beider Substanzen ist.

Zugleich sind diese Pseudomorphosen in anderer Beziehung geologisch wichtig. Die ursprünglichen Kalkspath-Scalenoëder sind aller Wahrscheinlichkeit nach nirgend anders entstanden, als auf Spalten oder Klüften des Urkalks, schwerlich auf Dolomit; die Göpfersgrüner Gruben zeigen aber nirgends Kalkformen, sondern nur Dolomitformen. Wenn nun von den Kalkspath-Scalenoëdern angenommen werden muss, dass sie in Klüften von Kalk entstanden und später in Bitterspath verwandelt wurden, so möchte mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen seyn, dass der Dolomit, welcher dort in Speckstein umgewandelt worden ist, ebenfalls vorher Urkalk gewesen seyn mag. Die übrigen zerklüfteten Dolomite aber, welche dort den Urkalk theil-

weis ersetzen, sind so übereinstimmend und zeigen mit dem Göpfersgrüner Speckstein so gleiche Formen, daß man nothwendig eine gleiche Entstehung derselben annehmen muß.

Zwar liegt die Frage über die Entstehung der Dolomite nicht unmittelbar in meiner Aufgabe, aber ich habe diesen Punkt hier nicht übergehen können. Die Kalkspathformen des Göpfersgrüner Specksteins scheinen mir hinlänglich zu beweisen, daß der Dolomit, welcher die Form zu jenem Specksteinlager hergab, früher Kalk gewesen sey, und nimmt man dies an, so muß man es für die Dolomite des dortigen Reviers auch zugeben.

Es soll damit keineswegs gesagt seyn, daß *alle* Dolomite aus Kalk entstanden seyen; noch weniger denke ich dabei an eine feurige Einwirkung, an Magnesiadämpfe u. dgl., sondern die Magnesia ist wohl eben so wie die Kieselerde und die kieselsaure Magnesia auf nassem Wege zum Kalk gelangt, und zwar wahrscheinlich als kohlensaure Magnesia.

---

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

Wasser, welches Kohlensäure enthält, ist allein im Stande die grofsartigen Resultate zu liefern, welche wir in der Verwitterung einerseits und andererseits in den pseudomorphen Ablagerungen von Speckstein vor uns sehen.

Atmosphärisches Wasser wirkte zersetzend auf die vorhandenen Silicate und setzte die gelösten Substanzen, von denen hier nur Magnesia und Kieselsäure in Betracht kommen, an anderen Orten wieder ab.

Enthielt das Wasser kohlensaure Magnesia, so verandelte es den Urkalk in Dolomit, enthielt es Kieselsäure, so bildeten sich in den vorhandenen Klüften und Spalten Quarzkristalle; enthielt es kieselsaure Magnesia, so wurden die vorgefundenen Gesteine, wenn sie dieser Umwandlung fähig waren, zu Speckstein umgewandelt.

Ist diese Theorie richtig, so müssen wir annehmen, was bereits oben angeführt ist, daß die Gewässer ihren mineralischen Gehalt in verschiedenen Perioden gewechselt ha-

ben, was auf mehrfache Weise geschehen konnte. Wollen wir dies aber nicht zugeben, so möchten sich alle diese Bildungen erklären lassen, ohne dass man eine wesentliche Änderung des mineralischen Gehalts des Wassers annimmt, und zwar so:

Das atmosphärische Wasser löst kieselsaure Magnesia auf und durchdringt hierauf ein Kalklager. Der kohlensaure Kalk wird dadurch gelöst, und die vorherrschende Neigung der Magnesia zu Doppelverbindungen bewirkt, dass sie ihre Verbindung mit der Kieselsäure aufgibt und sich mit der im Wasser vorhandenen Kohlensäure verbindet, um als kohlensaure Magnesia mit dem gelösten kohlensauren Kalk die Doppelverbindung des Dolomits zu bilden. Die frei gewordene Kieselsäure setzt sich in den Drusenräumen des Dolomits, über deren Entstehen ich auf das früher Gesagte verweise, theils krystallinisch als Quarz, theils amorph, als Opal, ab. So lange die Lösung der kieselsauren Magnesia kohlensaure Kalkerde findet, welche zu Dolomit umgewandelt werden kann, so lange wird die Dolomit- und die Quarzbildung dauern. Ist dies aber nicht mehr der Fall, so setzt das Wasser seinen Gehalt an kieselsaurer Magnesia, welche jetzt nicht mehr durch den kohlensauren Kalk zerlegt wird, als Speckstein zunächst trübenförmig zwischen den Krystallen der Drusenräume ab, und verwandelt endlich bei längerer Andauer beide Substanzen, wie oben weiter ausgeführt ist, in Speckstein. Nach dieser Theorie können alle drei Processe, die Umwandlung des Kalks in Dolomit, die Bildung der Quarzdrusen und die Umwandlung beider zu Speckstein in geringer Entfernung von einander zugleich stattgefunden haben und noch stattfinden.

Ich mag nicht entscheiden, ob eine dieser beiden Ansichten, und welche die richtige sey; auch möchte eine Entscheidung vor der Hand schwer zu geben seyn. Jedenfalls aber ist dieser Gegenstand von großer Wichtigkeit, und bietet manche Gelegenheit zu wissenschaftlichen Forschungen dar.

Möchte durch diesen Aufsatz dieser oder jener Forscher veranlaßt werden, den Thatsachen, auf welche ich mich berufe, selbst nachzuforschen, und meine Ansichten über die Entstehung jener Verhältnisse, wo es nöthig ist, zu berichtigen!

---

**XII. Ueber einige Verbindungen der Phosphorsäure,  
namentlich der Pyrophosphorsäure;**  
*von W. Baer.*

---

Bei der Analyse einer Pflanzenasche wurde ich aufmerksam auf das Verhalten der phosphorsauren Kalkerde gegen Essigsäure. Zuweilen löste sie sich darin vollständig auf, zuweilen blieb eine geringe Menge ungelöst. Es schien mir interessant die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens näher zu erforschen und zu diesem Ende stellte ich darüber eine eigene Untersuchung an, deren Resultate ich mir im Folgenden mitzutheilen erlaube.

Zuerst hat Mitscherlich in seiner Arbeit über die Asche der Hefe<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß die phosphorsaure Kalkerde zuweilen von der Essigsäure vollständig, zuweilen aber nur unvollständig aufgelöst werde. Er hat eine in Essigsäure unlösliche krystallirte phosphorsaure Kalkerde dargestellt, so wie auch die Bereitungsart derselben angegeben, ohne aber die chemische Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Die Constitution der in Essigsäure unlöslichen phosphorsauren Kalkerde kann aber verschieden seyn. Einmal ist die Verbindung der Kalkerde mit der gewöhnlichen Phosphorsäure unter Umständen in Essigsäure schwer löslich, dann aber auch die pyrophosphorsaure Kalkerde. Die Zusammensetzung der ersten giebt Heintz, ohne auf das mit derselben verbundene Wasser

1) Aus den Ber. d. Berl. Akademie im Jahrb. f. pr. Chemie. Bd. 36.  
S. 233.

Rücksicht zu nehmen, als  $\ddot{P} \text{ Ca}^2$  an<sup>1</sup>), wobei er auf meine hierauf näher eingehende Arbeit hinweiset.

Thut man zu einer Auflösung von Chlорcalcium eine wässrige Auflösung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so aber, dass letzteres nicht im Überschuss zugesetzt, sondern dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit neutral reagirt und nicht alkalisch, so löst dieser sich mit der größten Leichtigkeit beim Zusatz von Essigsäure wieder auf. Verfährt man umgekehrt; lässt man das phosphorsaure Natron vorwalten, so löst sich der hierdurch erhaltene Niederschlag zwar auch in Essigsäure auf, aber nach einiger Zeit schieft daraus die phosphorsaure Kalkerde in Krystallen an, während die erstere Lösung, selbst nach Wochen, noch vollkommen klar war. Es wurde daher eine größere Menge dieses krystallirten Salzes dargestellt, um es der Analyse unterwerfen zu können. Die Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wurde stark mit Essigsäure versetzt und dann eine Auflösung von Chlорcalcium hinzugehan. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag wusch ich gehörig mit Wasser aus, bis salpetersaures Silberoxyd in der ablaufenden Flüssigkeit kein Chlor mehr anzeigte.

Die auf diese Art dargestellte phosphorsaure Kakerde ist ein weisses, krystallinisches Salz, welches in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsaure leicht auflöslich ist. In Essigsäure ist es nicht ganz unlöslich, sondern nur schwerlöslich; ebenso auch in Wasser. Die in demselben enthaltene Phosphorsäure ist die dreibasische, denn löset man dieses Salz in Salpetersäure auf, so giebt die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wenn sie allmälig mit Ammoniak neutralisiert wird. Vor dem Löthrohr schmilzt dieses Salz kaum oder nur äußerst schwierig zu einem farblosen Glase. Von Borax wird es aufgelöst zu einem klaren Glase.

Um die chemische Zusammensetzung dieses Salzes zu ermitteln, stellte ich damit folgende Versuche an. Bei  $+120^\circ \text{C}$ . getrocknet gab es sein Krystallwasser nur sehr allmälig ab,

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 132.

daher wurde die Temperatur bis auf 150° C. gesteigert. 0,841 Grm., bei dieser Temperatur getrocknet, verloren beim Glühen noch 0,082 Grm. Wasser. Andere 1,936 Grm., die über Schwefelsäure getrocknet waren, ließen 1,431 Grm. feuerbeständigen Rückstand. Sie verloren also beim Glühen 0,505 Grm. Wasser, was 26,08 pCt. entspricht.

Diese 1,431 Grm. des wasserfreien Salzes wurden, in zwei Theile getheilt, der Analyse unterworfen. Die Auflösung der phosphorsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure wurde mit wenig Wasser versetzt und dann die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Die Phosphorsäure wurde aus dem Verlust berechnet. Diese beiden Versuche gaben folgende Zahlen:

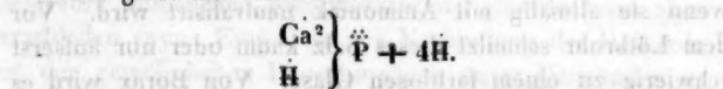
I. Aus 0,8025 Grm., die gleich 1,0855 Grm. des wasserhaltigen Salzes sind, erhielt ich 0,8565 Grm. schwefelsaure Kalkerde, in denen 0,3527 Grm. Kalkerde enthalten sind, so dass für Phosphorsäure 0,4498 Grm. bleiben.

II. 0,6165 Grm., die 0,834 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, gaben 0,6595 Grm. schwefelsaure Kalkerde, die gleich sind 0,2715 Grm. Kalkerde, so dass für Phosphorsäure 0,345 Grm. übrig bleiben.

Die Rechnung ergibt hieraus:

	Gefunden:	Berechnet:	
	I.	II.	
Kalkerde	32,50	32,55	32,50 2Ca.
Phosphorsäure	41,44	41,37	41,39 P.
Wasser	26,08	26,08	26,11 5H.
	100,00	100,00	100,00

Dies gibt uns die Formel:



Heintz<sup>1)</sup>) war es gelungen eine Verbindung vom Chlorblei mit phosphorsaurem Bleioxyd auf nassem Wege künstlich darzustellen, die dem in der Natur vorkommenden Buntbleierz Pb Cl + 3 (Pb<sup>3</sup> P) analog zusammengesetzt ist.

1) Diese Annalen Bd. 72. S. 137.

Dies gab mir die Hoffnung vielleicht eine ähnliche dem Apatit  $\text{Ca Cl} + 3$  ( $\text{Ca } ^3\text{P}$ ) analog zusammengesetzte Verbindung erhalten zu können. Zu dem Ende wurde die phosphorsaure Kalkerde so niedergeschlagen, dass einmal Chlorcalcium im Ueberschusfs vorhanden war, das andere Mal aber phosphorsaures Natron. Beide Niederschläge wurden so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in der abgelaufenen Flüssigkeit sich keine Spur von Chlor mehr zeigte; dann wurden sie in Salpetersäure aufgelöst und auf Chlor geprüft. Durch salpetersaures Silberoxyd entstand jedoch in beiden Fällen keine Trübung.

Meine Versuche hatten also ein ungünstiges Resultat ergeben, aber dessen ungeachtet glaube ich die Hoffnung, eine dem Apatit analoge Verbindung künstlich darstellen zu können, nicht aufgeben zu dürfen, vielmehr in der Natur des Apatits selbst einen Fingerzeig zur Darstellung desselben zu finden. Der Apatit kommt häufig als ein Gemengtheil der vulkanischen Gesteine vor, die durch Einwirkung der Hitze entstanden sind. So wäre es also nicht unwahrscheinlich, dass es mir gelingen möchte, auf trockenem Wege bei Anwendung der Wärme eine dem Apatit analog zusammengesetzte Verbindung künstlich herzustellen, zumal da es bereits geglückt ist andere Gesteine der Art auf diesem Wege zu erhalten. Ob diese Voraussetzung richtig ist, darüber sollen spätere Versuche entscheiden.

Fällt man eine wässrige Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Chlorcalcium, so verschwindet der voluminöse Niederschlag zwar auch auf den Zusatz von Essigsäure, wenn auch bedeutend schwieriger, als bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, aber nach einiger Zeit scheidet sich die pyrophosphorsaure Kalkerde wieder in Krystallen aus der Auflösung ab, wie man denn auch gleich einen krystallinischen Niederschlag aus der essigsauren Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons erhält, wenn man eine Auflösung von Chlorcalcium hinzusetzt. Dieser Niederschlag löst sich noch schwieriger, als der vorige in mehr zugesetzter Essigsäure auf. Ich versuchte, ob die Auf-

löslichkeit der pyrophosphorsauren Kalkerde durch Wärme vermehrt werde, aber es stellte sich vielmehr das Gegentheil heraus. Während in der Kälte die in Essigsäure aufgelöste phosphorsaure Kalkerde sich nur allmälig in Krystallen und nur nach längerer Zeit ausschied, erfolgte es bei Anwendung von Wärme schneller, und in einem grösseren Maafse. Dies führt auch schon Mitscherlich in der oben citirten Abhandlung an<sup>1)</sup>.

Es schien mir wünschenswerth, auch die Zusammensetzung der aus der Auflösung in Essigsäure sich in Krystallen abscheidenden pyrophosphorsauren Kalkerde näher zu untersuchen, weshalb ich sie mir auf folgende Art darstellte. Zu einer Auflösung von Chlorecalcium, die stark mit Essigsäure versetzt war, wurde eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron gethan. Der erhaltene Niederschlag wurde hinreichend ausgewaschen.

0,368 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,079 Grm. Wasser = 21,47 pCt. Das wasserfreie Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung längere Zeit hindurch erbitzt, damit die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umgewandelt werde<sup>2)</sup>. Dann wurde die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol

1) Hier nach wäre die Angabe Liebigs, — Geigers Handbuch der Pharmacie Bd. I. S. 815 — dass die Eigenschaft, frisch gefällte phosphorsaure Kalkerde in Menge aufzulösen, nur der Milchsäure, nicht aber der Essigsäure zukäme, zu berichtigten. Wir haben aber oben gesehen, dass frisch gefällte dreibasisch phosphorsaure Kalkerde mit der grössten Leichtigkeit von der Essigsäure aufgelöst wird, ohne aus der Auflösung unter den angegebenen Umständen wieder heraus zu krystallisiren. Ist sie bereits getrocknet, so wird sie nur sehr schwierig von der Essigsäure aufgenommen. Aber auch zweibasisch phosphorsaure Kalkerde löst sich in nicht unbeträchtlicher Menge in Essigsäure; krystallisiert sie zum Theil auch wieder heraus, so bleibt doch eine nicht kleine Menge aufgelöst. Filtrirt man die Auflösung von den Krystallen ab, so erhält man durch Oxalsäure einen bedeutenden Niederschlag.

2) Als ich dieses niederschrieb, war die Arbeit von Weber, — diese Ann. Bd. 73. S. 137. — wonach auf diese Weise der Zweck nicht vollständig erreicht wird, noch nicht erschienen.

durch Erwärmung entfernt und hierauf die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

0,289 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,368 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,308 Grm. schwefelsaure Kalkerde = 0,1268 Grm. Kalk = 34,46 pCt., und 0,254 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,161 Grm. Phosphorsäure = 43,75 pCt.

Aus der folgenden Zusammenstellung der Resultate dieser Analyse ergiebt sich die Formel  $\text{Ca}^2 \ddot{\text{P}} + 4\ddot{\text{H}}$ .

	Gefunden:	Berechnet:	
Kalkerde	34,46	34,29	2Ca
Phosphorsäure	43,75	43,67	$\ddot{\text{P}}$
Wasser	21,47	22,04	4H
	99,68.	100,00.	

Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde mit Chlorcalcium versetzt, so aber, dass ersteres vorwaltete. Den äusseren Eigenschaften nach schien dieser Niederschlag von dem, welchen man erhält, wenn Chlorcalcium vorwaltet, verschieden zu seyn, weshalb die auf beide Arten erhaltenen Niederschläge näher untersucht wurden.

Der aus einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron bei Ueberschuss von Chlorcalcium erhaltene Niederschlag ist nicht krystallinisch. Er löst sich in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auf, in Wasser aber und pyrophosphorsaurem Natron ist er unlöslich, nicht aber in Essigsäure, die selbst den getrockneten Niederschlag nicht unbedeutend auflöst.

Das Salz verlor über Schwefelsäure zu viel an Gewicht, als dass dieser Verlust nur hätte hygroskopisches Wasser seyn können, daher wurde es bei + 120° C. getrocknet, wobei 1,8125 Grm. des Salzes 0,2685 Grm. Wasser verloren, was 14,81 pCt. ausmacht. Andere 0,561 Grm., die nicht getrocknet waren, erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,128 Grm., dies giebt als Resultat 22,82 pCt. Wasser.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde auf folgende Art verfahren. Das Salz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt, bei geringer Wärme bis fast zur Trockne eingedampft, um die Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche umzuwandeln. Nachdem von Neuem etwas Wasser zugesetzt war, wurde die phosphorsaure Kalkerde durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Essigsäure aufgelöst. Aber nicht immer gelingt es, die Pyrophosphorsäure vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure umzuwandeln, wenn das Erwärmen nicht lange genug fortgesetzt wird; es löst sich dann nicht alle durch Ammoniak gefällte phosphorsaure Kalkerde in Essigsäure. Um dies zu vermeiden, muss man die salzaure Auflösung, bevor man Ammoniak hinzusetzt, sehr lange erhitzen. Sollte sich aber dessen ungeachtet der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag nicht vollständig in Essigsäure auflösen, so ist das Ungelöste abzufiltriren, gehörig auszuwaschen und nach dem Trocknen zu glühen. Diese Verbindung hat sich als aus  $\text{Ca}^2\text{P}$  bestehend erwiesen und nach dieser Formel ist sie auch in Rechnung zu bringen. Bei den beiden folgenden Analysen war es mir vollkommen gelungen, diesen Uebelstand zu beseitigen.

Die Kalkerde wurde darauf durch Oxalsäure gefällt und die oxalsaurer Kalkerde auf die bekannte Art in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Phosphorsäure wurde dann, nach Zusatz von Ammoniak, durch schwefelsaure Talkerde gefällt, der Niederschlag hinreichend mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesifft, nach dem Trocknen gegläht und gewogen.

Zu der Analyse wurden die obigen 1,8125 Grm. verwendet, die bei  $+120^\circ \text{C}$ . getrocknet nur noch 1,544 Grm. betrugen. Diese Menge wurde in zwei Theile getheilt.

I. In 0,806 Grm., die 0,946 Grm. des nicht getrockneten Salzes entsprechen, fand ich 0,568 Grm. kohlensaurer Kalk, in denen 0,318 Grm. Kalkerde enthalten sind und 0,6505 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,412 Grm.

Phosphorsäure entsprechen; so dass für Wasser noch 0,076 Grm. bleiben.

II. Die andern 0,733 Grm., die gleich sind 0,8605 Grm. des nicht getrockneten Salzes, gaben mir 0,515 Grm. kohlensauren Kalk — hierin sind also 0,2884 Grm. Kalkerde — und 0,589 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, welche 0,373 Grm. Phosphorsäure liefern, so dass für Wasser noch 0,0716 Grm. bleiben.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Gefunden:      Berechnet:
Kalkerde	33,62	33,52		34,29 2Ca <sub>2</sub> H
Phosphorsäure	43,56	43,35		43,67 P
Wasser	22,83	23,13	22,82	22,04 4H
	100,00	100,00		100,00

Die Bestimmungen des Wassers sind nicht so genau ausgefallen, wie man es fordern kann. Diese Differenz lässt sich aber aus Folgendem erklären: einmal konnte das hygrokopische Wasser durch Trocknen über Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, nicht entfernt werden, ohne dass zugleich chemisch gebundenes Wasser verloren ging, und das Salz musste also lufttrocken zu den Analysen angewendet werden. Dann aber war in dem Salze eine Spur einer organischen Substanz enthalten, denn beim Glühen schwärzte sich dasselbe. Aus beiden Gründen musste die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfallen und dies übte natürlicher Weise wieder einen Einfluss auf die Bestimmung der Kalkerde und der Phosphorsäure aus.

Beim Filtriren einer grösseren Menge des Niederschlagcs, der aus einer Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bei Ueberschuss desselben durch Chlorcalcium erhalten war, war während der Nacht eine bedeutende Veränderung vorgegangen. Während am Abend vorher das Filtrum ganz voll war von einem voluminösen Niederschlag, fand ich

am folgenden Morgen nur eine geringe Menge eines kry-stallinischen Niederschlages auf demselben. Die durchge-laufene Flüssigkeit, aus der sich auch wenige Krystalle niedergeschlagen hatten, reagirte noch alkalisch, während die Flüssigkeit, welche noch über einem Theil des nicht filtrirten Niederschlages stand, mit dem eben dieselbe Verände-rung vorgegangen war, die alkalische Reaction verloren hatte und statt dessen neutral reagirte. Hierzu that ich nun den Niederschlag vom Filtrum, so wie die bereits durch-gelaufene Flüssigkeit und setzte von Neuem eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hinzu, so dass die Reac-tion wieder alkalisch war. Nach einiger Zeit verschwand die alkalische Reaction nochmals, und es musste der Zusatz des pyrophosphorsauren Natrons mehrmals wiederholt wer-den, bis dieselbe beständig blieb.

In diese Verbindung musste nothwendiger Weise Na-tron mit eingegangen seyn. Um dies experimentell dar-zuthun, wurde ein qualitativer Versuch angestellt. Nachdem die Kalkerde auf oben angegebene Weise durch Oxal-säure entfernt war, wurde die Phosphorsäure durch sal-petersaures Bleioxyd mit der nach den Versuchen von Heintz<sup>1)</sup> nöthigen Vorsicht niedergeschlagen, und das überschüssig zugesetzte Bleioxyd durch Ammoniak und kohlensaures Am-moniak entfernt. Die nun filtrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen einen ziemlich bedeutenden Rückstand, der vor dem Löthrohr die Reaction des Natrons deutlich angab.

Diese Verbindung ist krystallinisch, löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsaure. In Wasser und in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron ist sie unlöslich, nicht aber in Essigsäure. Dieses Salz verlor über Schwefelsäure kein Wasser. Aus drei Versuchen ergab sich als Mittel ein Wassergehalt von 21,87 pCt., denn 2,7515 Grm. verloren beim Glühen 0,601 Grm. = 21,84 pCt., 0,543 Grm. verloren 0,1185 Grm. = 21,82 pCt. und 0,688 Grm. verloren 0,151 Grm. = 21,95 pCt.

Durch

1) Diese Annal. Bd. 72. S. 171.

Durch die Analyse wurden die Kalkerde und die Phosphorsäure auf die oben angegebene Weise bestimmt und dann das Natron aus dem Verlust berechnet.

In 0,543 Grm. des wasserhaltigen Salzes, das durch Glühen 0,1185 Grm. Wasser verloren hatte, wurden gefunden: 0,1775 Grm. kohlensaure Kalkerde, in denen 0,099 Grm. Kalkerde enthalten sind, und 0,3605 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2285 Grm. Phosphorsäure entsprechen; so dass für Natron 0,097 Grm. bleiben.

Daraus lässt sich durch Rechnung folgende Zusammensetzung in 100 ableiten:

	Gefunden:	Berechnet:	Sauerstoffgehalt:
Kalkerde	18,23	16,84	Ca 5,21
Natron	17,87	18,63	Na 4,62
Phosphorsäure	42,08	42,89	P 24,08
Wasser	21,82	21,64	4H 19,04
	100,00	100,00	

Auch hier genügen die für Kalkerde und Natron erhaltenen Resultate den strengen Anforderungen nicht. Für diese Abweichung der Resultate der Versuche von denen der Rechnung lässt sich wohl folgender Grund anführen. Bei der Umwandlung des Niederschlages in einen kristallinischen legen sich Krystalle um einzelne Theile desselben an, und verhindern so den Zutritt des phosphorsauren Natrons zu diesen oder erschweren ihn wenigstens. Damit die phosphorsaure Kalkerde ganz in diese Verbindung übergehe, ist wohl längere Zeit der Einwirkung des überschüssigen pyrophosphorsauren Natrons erforderlich; das Bleiben der alkalischen Reaction genügt nicht als Criterium für die vollständige Umwandlung des phosphorsauren Kalkes in das Doppelsalz. Aus dem oben Gesagten ist es leicht erklärlich, dass die Menge des Kalkes ein wenig zu hoch und die des Natrons dafür geringer ausgefallen ist. Auch suchte ich die Menge des Natrons direkt zu bestimmen. Hierbei verfuhr ich, wie es beim qualitativen Versuche angegeben ist. Da ich durch ein Versehen nicht

erst die das Natron und kohlensaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit zur Trockne eindampfte, und das Ammoniak fortschaffte, sondern diese sogleich mit Schwefelsäure versetzte, und nun erst eindampfte, so war bei der Austreibung des schwefelsauren Ammoniaks ein Verlust nicht zu vermeiden. Ich erhielt hier nur 16,37 pCt. Natron.

Obgleich sich nach dem oben Gesagten die Differenzen in dieser Analyse leicht erklären lassen, so glaubte ich doch mich damit nicht begnügen zu können, sondern es auch durch einen Versuch zeigen zu müssen, dass dem so sey. Daher wurde diese Verbindung von Neuem dargestellt, aber auf eine etwas veränderte Weise. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde nach und nach unter stetem Umrühren eine Auflösung von Chlormalcium getropft. Pyrophosphorsaures Natron war also stets in grossem Ueberschusfs vorhanden, so dass sich nur das Doppelsalz bilden konnte, ohne dass es einer langen Einwirkung bedurft hätte. Der krystallinische Niederschlag wurde heiss abfiltrirt und gehörig ausgewaschen.

1,212 Grm. verloren durch Glühen 0,2725 Grm. Wasser  
 $= 22,485$  pCt.

I. 0,581 Grm. des wasserfreien Salzes  $= 0,7495$  Grm.  
 des wasserhaltigen gaben 0,226 Grm. kohlensauren Kalk  $= 0,1265$  Grm. Kalk  $= 16,88$  pCt.

II. In 0,320 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,4125 Grm. des wasserhaltigen Salzes gleich sind, fand ich 0,126 Grm. kohlensauren Kalk  $= 0,0705$  Grm. Kalk  $= 17,09$  pCt.; ferner erhielt ich 0,2755 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia  $= 0,1753$  Grm. Phosphorsäure  $= 42,49$  pCt., so dass für Natron 17,935 pCt. bleiben. Der besseren Uebersicht wegen stelle ich die Resultate dieser beiden Analysen noch einmal zusammen:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Kalkerde	16,88	17,09	16,84 Ca
Natron		17,935	18,63 Na
Phosphorsäure		42,49	42,89 P
Wasser	22,485	21,64 4H	
	100,00	100,00	

Jetzt, wo die Ergebnisse der Analyse vor uns liegen, lässt sich das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit beim Darstellen dieses Salzes sehr leicht erklären. Zuerst wird ein Atom  $P\ Na^2$  durch zwei Atome  $Ca\ Cl$  zersetzt; es bilden sich ein Atom  $Ca^2\ P$  und zwei Atome  $Na\ Cl$ , daher die neutrale Reaction. Wird nun von Neuem pyrophosphorsaures Natron hinzugesetzt, so verbindet sich einfach ein Atom des letzteren mit einem Atom des in der Flüssigkeit vorhandenen pyrophosphorsauren Kalkes, und so lange nicht pyrophosphorsaures Natron in hinreichender Menge zugesetzt ist, wird, weil diese Verbindung von pyrophosphorsaurem Natron in Wasser nicht löslich ist, die alkalische Reaction immer wieder verschwinden.

Bis hierher war diese Arbeit nicht allein vollendet, sondern auch schon niedergeschrieben, als mir die Abhandlung von J. Persoz über pyrophosphorsaure Doppelsalze<sup>1)</sup> zu Gesicht kam. Durch diese wurde ich veranlaßt, weitere Versuche zur Vervollständigung der vorstehenden Arbeit anzustellen.

Persoz hatte sich die Aufgabe gestellt, in pyrophosphorsaurem Natron auflösliche Doppelsalze darzustellen und die Niederschläge von Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia und Silber ganz unbeachtet gelassen, indem er wohl glaubte, daß diese Niederschläge keine Doppelsalze seyen. Da ich nun aber im Laufe meiner früheren Untersuchungen ein unlösliches Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Kalk und pyrophosphorsaurem Natron erhalten hatte, so war wohl nichts gerechtfertigter, als anzunehmen, daß die Niederschläge, welche durch Baryt, Strontian, Silber und eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron hervorgebracht werden, und die Persoz nicht untersucht hat, ähnliche Verbindungen seyen.

Um dies darzuthun, stellte ich mir diese Niederschläge auf folgende Art her. In eine kochende Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde unter stetem Umrühren

1) Annal. der Chemie und Pharmazie Bd. 65. S. 163.

eine Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Strontian oder schwefelsaurer Magnesia gebracht, so aber, daß die darüber stehende Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirte. Die erhaltenen Niederschläge waren nicht krystallinisch. Sie wurden abfiltrirt und hinreichend ausgewaschen. Hierbei zeigte sich aber der Uebelstand, daß, nachdem die Auflösung des phosphorsauren Natrons abfiltrirt war und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wurde, das Wasser anfangs trübe durchlief, so lange bis das pyrophosphorsaure Natron ausgewaschen war. Dies zeigt an, daß der Niederschlag wohl in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron, aber nicht in Wasser unlöslich oder unzersetzbar ist. Wenngleich diese Trübung mit der Zeit aufhörte, wenn die durchgelaufene pyrophosphorsaures Natron enthaltende Flüssigkeit entfernt worden war, so enthielt das Waschwasser doch immer noch Phosphorsäure, und es war demnach vorauszusehen, daß keine bestimmte, nach einfachen Formeln zusammengesetzte, Verbindung hergestellt werden könnte, wenn sie auch anfangs bestanden haben mag. Diese Voraussetzung wurde, wie wir später sehen werden, durch die Analysen vollkommen bestätigt.

Da ein ähnliches Verhalten bei der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia vorkommt, so lag es nahe, auch hier, wie beim Auswaschen dieses Salzes, ammoniakhaltiges Wasser zum Auswaschen anzuwenden, um zu versuchen, ob dadurch diesem Uebelstande abgeholfen werden könnte. Dieser Versuch gelang nicht; die Trübung war viel bedeutender, als wenn bloßes Wasser angewendet wurde. Alkohol konnte auch nicht zum Auswaschen benutzt werden, denn dadurch würde das zu entfernende pyrophosphorsaure Natron niedergeschlagen und das Salz verunreinigt worden seyn.

Sämtliche Niederschläge zeigten vor dem Löthrohre die Reaction des Natrons an.

#### Das Barytsalz.

Der Niederschlag ist weifs, nicht krystallinisch. In pyrophosphorsaurem Natron ist er völlig unlöslich, nicht aber

in Wasser. Er löst sich leicht in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Es ist bekannt, dass die Pyrophosphorsäure als solche in den Verbindungen nicht bestimmt werden kann, sondern, dass sie erst in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure übergeführt werden muss. Weber hat in seiner oben bereits citirten Abhandlung gezeigt, dass das längere Erwärmen einer Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes mit einer Säure nicht hinreichend ist, um alle Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure umzuwandeln. Am vollständigsten gelingt dies durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Hier erhält man die genauesten Resultate, leider aber nicht bei allen Verbindungen. So werden z. B. die pyrophosphorsauren Salze der alkalischen Erden nur theilweise dadurch zerlegt, nicht alle Phosphorsäure wird ihnen dadurch entzogen.

Die Salze, deren Analysen ich in dem Folgenden mittheilen will, durfte ich schon deswegen nicht auf diese Weise behandeln, weil sie Natron enthielten, dessen Menge auch bestimmt werden sollte. Ich verführ daher auf folgende Weise. Das Barytsalz wurde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche bald darauf mit Wasser verdünnt wurde, die schwefelsaure Baryerde wurde abfiltrirt und hinlänglich ausgewaschen. Darauf wurde die Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen, nachdem vorher das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, hierauf wieder mit Essigsäure angesäuert und dann mit einigen Tropfen einer Salmiakaflösung versetzt worden war. Das überschüssig zugesetzte Blei wurde durch mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak entfernt. Nun erst wurde filtrirt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst, das aufgelöste Blei durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt und dann filtrirt. Der in dem Filtrat enthaltene Alkohol und die Salpetersäure wurden durch vorsichtiges Abdampfen entfernt, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand geschmolzen. Dieser wurde nun in Wasser aufgelöst und die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

1,588 Grm. dieses Salzes verloren beim Glühen 0,113 Grm. Wasser = 7,12 pCt. Das geglühte Salz wurde zu zwei Analysen verwendet.

I. 0,866 Grm. desselben, die 0,932 Grm. des wasserhaltigen Salzes entsprechen, lieferten mir 0,816 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,5356 Grm. oder 57,47 pCt. Baryt; ferner 0,465 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2947 Grm. oder 31,62 pCt. Phosphorsäure und 0,074 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0323 Grm. oder 3,47 pCt. Natron.

II. 0,595 Grm. des wasserfreien Salzes = 0,6405 Grm. des wasserhaltigen gaben mir 0,562 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3688 Grm. oder 57,58 pCt. Baryt; ferner 0,316 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2003 Grm. oder 31,27 pCt. Phosphorsäure und 0,053 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0231 Grm. oder 3,61 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser beiden Analysen zusammen, so finden wir das Barytsalz zusammengesetzt in 100 aus:

	I.	II.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Baryt	57,47	57,58	6,03
Natron	3,47	3,61	0,91
Phosphorsäure	31,62	31,27	17,63
Wasser	7,12	7,12	6,33
	99,68	99,58	

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich hier zu dem der Säure annähernd wie 2 : 5, der des Natrons zu dem des Baryts wie 1 : 6 und der des Wassers zu dem des Baryts wie 1 : 1. Hiernach würde sich folgende sehr complicirte Formel dieses Salzes ergeben:  $6(\text{Ba}^2 \text{P}) + \text{Na}^2 \text{P} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### Das Strontiansalz

ist nicht krystallinisch, ein weisses Pulver, löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. In Wasser ist es etwas löslich, aber nicht in pyrophosphorsaurem Natron.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim Barytsalz, nur dass hier, da die schwefelsaure

Strontianerde etwas in Wasser löslich ist, beim Fällen derselben Alkohol angewendet wurde, der darauf durch Erwärmen aus dem Filtrat entfernt wurde.

I. 1,802 Grm. verloren beim Glühen 0,287 Grm. oder 15,93 pCt. Wasser.

II. 1,101 Grm. verloren dabei 0,177 Grm. oder 16,08 pCt. Wasser.

III. 1,2725 Grm. verloren 0,195 Grm. oder 15,32 pCt. Wasser, woraus sich ein Mittel von 15,78 pCt. ergiebt.

I. 1,143 Grm. des gechlühten Salzes = 1,3573 Grm. des wasserhaltigen, lieferten mir 1,093 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,616 Grm. oder 45,38 pCt. Strontian.

II. 0,354 Grm. des wasserfreien Salzes, 0,4203 Grm. des wasserhaltigen entsprechend, gaben 0,336 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,1893 Grm. oder 45,04 pCt. Strontian; ferner 0,242 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1533 Grm. oder 36,47 pCt. Phosphorsäure entsprechen, und 0,029 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0126 Grm. oder 2,99 pCt. Natron.

III. 0,662 Grm. des gechlühten Salzes = 0,786 Grm. des wasserhaltigen lieferten mir 0,630 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,355 Grm. oder 45,17 pCt. Strontian; ferner 0,444 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2813 Grm. oder 35,80 pCt. Phosphorsäure entsprechen und 0,043 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0188 Grm. oder 2,39 pCt. Natron.

IV. In 0,411 Grm. des gechlühten Salzes, die 0,488 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, fand ich 0,389 Grm. schwefelsaure Strontianerde = 0,2192 Grm. oder 44,92 pCt. Strontian; ferner 0,279 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,1767 Grm. oder 36,23 pCt. Phosphorsäure entsprechen, so dass für Natron 3,53 pCt. bleiben.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 zusammengesetzt aus

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Strontianerde	45,38	45,04	45,17	44,92	6,99
Natron		2,99	2,39	3,53	0,77
Phosphorsäure		36,47	35,80	36,23	20,29
Wasser		15,93	16,08	15,32	14,03
	100,43	99,44	100,00		

Die Formel dieses Salzes würde, wie die des vorigen, eine sehr complicirte Form annehmen, nämlich  $9\text{P Sr}^2 + \text{P Na}^2 + 18\text{H}$ . Es ist deshalb wohl kaum zu bezweifeln, dass es nicht eine reine Verbindung, sondern ein Gemenge ist.

#### Das Magnesiasalz.

Setzt man schwefelsaure Magnesia zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht anfänglich kein Niederschlag. Fährt man aber mit Zusatz desselben fort, so bildet sich endlich ein Niederschlag, obgleich die darüber stehende Flüssigkeit noch bedeutend alkalisch reagirt, mit hin noch freies pyrophosphorsaures Natron vorhanden ist. Diesen Niederschlag zog ich mit in meine Untersuchungen hinein, so dass ich das Verhalten aller einzelnen Glieder der ganzen Gruppe der alkalischen Erden gegen pyrophosphorsaures Natron untersucht habe. Der Niederschlag ist amorph, hat ein dem Thonerdehydrat ähnliches Ansehen, verhält sich auch wie dieses beim Trocknen, ist in Wasser ein wenig löslich, leicht aber in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, ebenso in pyrophosphorsaurem Natron. Vor dem Löthrohr gab sich die Natronreaction sehr deutlich zu erkennen.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche pyrophosphorsaures Magnesianatron aufgelöst enthält, trübt sich nach kurzer Zeit. Nach mehreren Wochen gesteht die Auflösung, so dass sie das Ansehen von gelatinirter Kieselsäure hat. Aus dieser Auflösung kann man die Magnesia nicht unmittelbar durch Ammoniak fällen. Sie wird erst darin nachgewiesen, wenn die in derselben enthaltene Pyrophosphorsäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure theil-

weise in die gewöhnliche Modification der Phosphorsäure verwandelt worden ist. Auch Persoz hat gefunden<sup>1)</sup>, daß einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron die Eigenschaft, in ihr aufgelöste Oxyde zu maskiren, in einem bedeutenden Grade zukomme.

I. 0,845 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,102 Grm. Wasser = 12,07 pCt.; beim Glühen noch 0,215 Grm. = 13,61 pCt.; im Ganzen also 25,68 pCt. Wasser.

II. 0,6345 Grm. verloren beim Glühen 0,161 Grm. oder 25,37 pCt. Wasser.

III. 1,522 Grm. verloren bei + 110° C. getrocknet 0,183 Grm. Wasser = 12,02 pCt. und beim Glühen noch 0,219 Grm. = 14,39 pCt., im Ganzen also 26,41 pCt. Wasser. Im Mittel ergiebt sich demnach ein Wassergehalt von 25,82 pCt.

Heintz hat angeführt<sup>2)</sup>, daß die pyrophosphorsaure Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werde. Um die Phosphorsäure und die Magnesia in dieser Verbindung zu bestimmen, wurden 0,845 Grm. des wasserhaltigen Salzes mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Natron über einem Spiritusgebläse geschmolzen. Darauf wurde die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen und die ungelöst zurückbleibende kohlensaure Magnesia durch Filtration getrennt. In der Auflösung wurde die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia niedergeschlagen. Ich erhielt hier 0,546 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,3459 Grm. oder 40,93 pCt. Phosphorsäure.

II. 0,6345 Grm. des wasserhaltigen Salzes wurden ebenfalls durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt. Hier erhielt ich 0,408 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2585 Grm. oder 40,74 pCt. Phosphorsäure entsprechen. Die auf dem Filtrum zurückbleibende kohlensaure Magnesia, wurde, da es fraglich war, ob alles Natron aus derselben ausgewaschen werden konnte, wieder in Chlor-

1) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 65. S. 167.

2) Diese Annalen Bd. 71. S. 113.

wasserstoffsäure gelöst, wobei ein deutliches Aufbrausen das Vorhandenseyn der Kohlensäure und somit auch des Natrons anzeigen, und aus dieser Auflösung die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Hier erhielt ich 0,383 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,140 Grm. oder 22,06 pCt. Magnesia entsprechen, so dass für Natron 11,83 pCt. bleiben, da dies Salz 25,37 Wasser durch Glühen verloren hatte.

Um nun aber auch den Gehalt an Natron direkt zu bestimmen, wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und eine Stunde hindurch digerirt, darauf wurde eine hinreichende Menge Wasser zugesetzt und nun durch Ammoniak die phosphorsaure Magnesia gefällt. Es ließ sich voraussetzen, dass hier eine gröfsere Menge Phosphorsäure vorhanden seyn würde, als von der Magnesia aufgenommen werden konnte. Ein qualitativer Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Die überschüssige Phosphorsäure wurde, wie schon oben angegeben ist, durch salpetersaures Blei niedergeschlagen und hier bei der Bestimmung der Phosphorsäure und des Natrons, wie oben weiter angegeben worden ist, verfahren.

III. 0,681 Grm. des geblühten Salzes oder 0,918 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,552 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,202 Grm. oder 22,00 pCt. Talkerde und 0,350 Grm. oder 38,13 pCt. Phosphorsäure; ferner 0,047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0297 Grm. oder 3,23 pCt. Phosphorsäure, im Ganzen also 41,36 pCt. Dann erhielt ich 0,216 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0942 Grm. oder 10,26 pCt. Natron.

IV. 0,5399 Grm. des wasserfreien Salzes, die 0,7278 Grm. des wasserhaltigen entsprechen, lieferten mir 0,439 Grm. pyrophosphorsaure Talkerde = 0,1608 Grm. oder 22,09 pCt. Magnesia und 0,2782 Grm. oder 38,22 pCt. Phosphorsäure. Ferner erhielt ich 0,038 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,024 Grm. oder 3,30 pCt. Phosphorsäure, so dass im Ganzen also 41,52 pCt. Phosphorsäure darin enthalten sind. Ferner erhielt ich 0,166 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0724 Grm. oder 9,90 pCt. Natron.

Die Zusammenstellung der Resultate der Analysen dieses Salzes ergiebt folgende Tafel:

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
<b>Magnesia</b>		<b>22,06</b>	<b>22,00</b>	<b>22,09</b>	<b>8,60</b>
<b>Natron</b>		<b>11,83</b>	<b>10,26</b>	<b>9,90</b>	<b>2,76</b>
<b>Phosphorsäure</b>	<b>40,93</b>	<b>40,74</b>	<b>41,36</b>	<b>41,52</b>	<b>23,07</b>
<b>Wasser</b>	<b>25,68</b>	<b>25,37</b>	<b>26,41</b>	<b>26,49</b>	<b>23,10</b>
	<b>100</b>	<b>100,03</b>	<b>100</b>		

Die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen in diesem Salze beträgt mehr als zwei Fünftel des Sauerstoffgehalts der Säure. Es muß daher in demselben entweder die Pyrophosphorsäure zum Theil in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt worden oder ein basischeres pyrophosphorsaures Salz darin enthalten seyn. Ersteres scheint nicht der Fall zu seyn, wenigstens ist es mir nicht gelungen, aus seiner Auflösung ein gelbes Silbersalz zu fällen.

#### Das Silbersalz

ist weiss, nicht krystallinisch, theilt die Eigenschaft der meisten übrigen Silberoxydsalze durch das Licht geschwärzt zu werden, ist in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron nicht ganz unlöslich. In dieser Lösung ist das Silberoxyd nicht zu entdecken, sondern nur dann erst, wenn diese Auflösung einige Zeit mit Salzsäure gekocht wird; dann entsteht jedoch nur eine Trübung. Das Auflösungsvermögen des pyrophosphorsauren Natrons für dieses Salz ist daher nur sehr gering. In Salpetersäure löst es sich leicht. Es schmilzt leicht und krystallisiert beim Erkalten in Blättchen. Wird es gegläüht, ohne daß es schmilzt, so verändert es die Farbe in eine graubraune.

Da die Silbersalze leicht in der Hitze Sauerstoff abgeben, so trocknete ich dieses Salz bei 100° C. und analysirte es ohne zu glühen, indem ich den Rest des Wassergehalts durch den Verlust bestimmen wollte. Es stellte sich jedoch heraus, daß kein Wasser mehr in demselben zurückbleibt.

I. 1,617 Grm. verloren 0,036 Grm. oder 2,23 pCt.  
Wasser.

II. Andere 1,570 Grm. verloren 0,026 Grm. = 1,66 pCt.  
Wasser.

Zur ferneren Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und aus dieser Auflösung das Silber durch Chlorwasserstoffsäure kochend gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure, wie oben angegeben ist, mit salpetersaurem Bléioxyd gefällt und bei ihrer Bestimmung so wie bei der des Natrons so verfahren, wie ich es weiter oben genau beschrieben habe.

I. 0,896 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes = 0,9164 Grm. des wasserhaltigen lieferten 0,7765 Grm. Chlorsilber entsprechend 0,6278 Grm. oder 68,51 pCt. Silberoxyd. Ferner bekam ich 0,390 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,247 Grm. oder 26,95 pCt. Phosphorsäure, so dass für Natron 2,68 pCt. bleiben.

II. In 0,673 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes, die gleich 0,6884 Grm. des wasserhaltigen sind, fand ich 0,581 Grm. Chlorsilber = 0,4697 Grm. oder 68,23 pCt. Silberoxyd.

III. 0,802 desselben (= 0,8155 Grm. des wasserhaltigen Salzes) lieferten 0,685 Grm. Chlorsilber = 0,5538 Grm. oder 67,91 pCt. Silberoxyd.

IV. 0,747 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes (= 0,7595 Grm. des wasserhaltigen) gaben 0,639 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,5166 Grm. oder 68,02 pCt. Silberoxyd, 0,317 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,2008 Grm. oder 26,45 pCt. Phosphorsäure und 0,0565 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0245 Grm. oder 3,25 pCt. Natron.

Stellen wir die Resultate dieser Analysen zusammen, so finden wir dieses Salz in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.	IV.	Mittlerer Sauerstoffgehalt.
Silberoxyd	68,51	68,23	67,91	68,02	4,70
Natron	2,31			3,25	0,72
Phosphorsäure	26,95			26,45	14,97
Wasser	2,23			1,66	1,72
	100,00			99,38	

Für diese Verbindung lässt sich folgende Formel aufstellen:  $6\text{P}\text{Ag}^2 + \text{PNa}^2 + 4\text{H}$ .

Ueberblickt man sämmtliche Analysen der Doppelsalze, so findet man bei allen, mit alleiniger Ausnahme des Magnesiasalzes, dass die Summe des Sauerstoffgehalts der Basen zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 2 : 5, dass aber die Menge des Natrons, das Magnesia und das Kalksalz ausgenommen, in denselben zu gering ist, als dass man annehmen könnte, die Niederschläge seyen einfache Verbindungen. Es geht vielmehr daraus hervor, dass sie Mengungen von Doppelsalzen mit einfachen Salzen der Pyrophosphorsäure sind, wofür auch die Erscheinungen, welche man beim Auswaschen derselben beobachtet, hinlänglich sprechen. Ueber die Constitution des Magnesiasalzes müssen ferner Untersuchungen entscheiden.

Es thut mir leid, durch die jetzigen politischen Verhältnisse vielleicht auf längere Zeit aufser Stand gesetzt zu seyn, die Lücken, welche ich bereitwillig in dieser Arbeit anerkenne, auszufüllen.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, dem Hrn. Dr. Heintz, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung diese Untersuchungen angestellt worden sind, meinen Dank zu sagen für die mir bei Ausführung derselben geleistete Hilfe.

XIII. Notiz über phosphorsaures Manganoxydul;  
von W. Heintze

In meinem Aufsatze „über die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Manganoxydul“<sup>1)</sup> habe ich aufgestellt, die Verbindungen dieser beiden Körper seyen sämmtlich noch nicht genauer untersucht worden. Dies ist jedoch ein Irrthum. Beim Nachforschen nach der Literatur über diesen Gegenstand, ist durch einen Zufall gerade diejenige Arbeit von Rammelsberg über die phosphorsauren Salze<sup>2)</sup> meiner Aufmerksamkeit entgangen, welche die Analyse der einen der in der erwähnten Arbeit von mir beschriebenen Verbindungen enthält, und erst, als schon jener Aufsatz gedruckt war, habe ich diesen Irrthum bemerkt.

Deswegen beeile ich mich, hierdurch anzuerkennen, dass Hr. Prof. Rammelsberg schon vor mir nachgewiesen hat, dass die durch phosphorsaures Natron aus einem in Wasser gelösten Manganoxydulsalze gefällte Verbindung nicht die von Berzelius angegebene Zusammensetzung hat, sondern aus drei Atomen Manganoxydul, und einem Atom Phosphorsäure besteht. Auch hat derselbe schon gezeigt, was auch ich in meiner Arbeit erwähne, dass dieses Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron nur unvollständig zersetzt werden kann.

Dagegen differiren unsere Angaben über den Wassergehalt dieses Salzes nicht unbedeutend. Nach Rammelsberg ist es nach der Formel  $Mn^3\text{P} + 4\text{H}$  zusammengesetzt. Ich habe dafür die Formel  $\text{P Mn}^3 + 3\text{H} + 4\text{H}$  aufgestellt. Danach verliert das lufttrockene Salz bei  $110^\circ - 120^\circ\text{ C}$ . vier Atome, bei bis zum Glühen gesteigerter Hitze noch drei Atome Wasser.

1) Ann. Bd. 74. S. 449.

2) Ann. Bd. 68. S. 386.

Diese Abweichungen unserer Resultate veranliefen mich, meine Versuche sowohl mit der schon früher untersuchten noch verräthigen Substanz, als auch mit neu dargestelltem Salz zu wiederholen.

I. 1,131 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° C. 0,1788 Grm. oder 15,81 pCt. Wasser, und beim Glühen noch 0,126 Grm. oder 11,14 pCt.

II. 1,019 Grm. verloren bei 110° C. 0,1555 Grm. oder 15,26 pCt. und durch Glühen noch 0,1155 Grm., d. h. 11,33 pCt. Wasser.

Die Rechnung verlangt nach der von mir aufgestellten Formel 14,94 pCt. und 11,20 pCt. Wasser.

Hr. Prof. Rammelsberg hat auf meine Bitte die Wasserbestimmung des von ihm dargestellten Salzes gleichfalls wiederholt, und mir die folgende Notiz zur Veröffentlichung zu übergeben die Freundlichkeit gehabt:

„Versprochenermaßen theile ich Ihnen ein paar Versuche mit Mn<sup>3</sup> P mit, die ich in Betreff des Wassergehaltes in diesen Tagen angestellt habe.“

„Eine Probe des von der früheren Arbeit noch aufbewahrten Salzes verlor bei 100° 14,08 pCt., bei 200° noch 0,45 pCt., beim Glühen noch 10,62 pCt., zusammen also 26,15 pCt. (7 Atome = 26,14 pCt.). Das Salz hat also die von Ihnen angegebene Zusammensetzung. Ich habe damals in drei Versuchen 15—18 pCt. Wasser durch Glühen erhalten, ein Fehler kann dabei nicht stattgefunden haben; vielleicht sind die zur Analyse verwendeten Proben bei 100° C. getrocknet worden, was ich aber jetzt nicht finden kann; nur einmal ist in meinem Journal bemerkt, das Salz sey in der Ofenröhre getrocknet worden. Dann ist das Resultat allerdings erklärlich.“

„Das Salz in verdünnter Salzsäure aufgelöst, fällt bei genauem Neutralisiren mit Ammoniak wieder ungeändert nieder. Eine Probe, lufttrocken, verlor beim Glühen 27 pCt., eine andere, die einige Stunden bei 100° C. getrocknet worden, verlor beim nachherigen Glühen 14,67 pCt.“

**XIV. Neue Höhenmessungen in Peru.**

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 31. Juli d. J. legte Hr. Arago, von Seiten des Hrn. Pentland, eine Karte des Titicaca-Sees vor, begleitet von den Beobachtungen, die dieser wichtigen Arbeit zum Grunde liegen.

Es geht daraus hervor, dass die früheren Angaben des Hrn. Pentland, sowohl die Messungen als die Berechnungen, mit sehr bedeutenden Fehlern behaftet sind.

Früher i. J. 1827 (Ann. Bd. XIII. S. 518) fand derselbe nämlich die Höhe des

**Nevado de Sorata = 3941 Tois. = 7683 Met.**

**Nevado de Illimani = 3785 „ = 7379 „**  
welche letztere er später i. J. 1839 (Ann. Bd. 47. S. 224) auf

**3732 Tois. = 7275 Met.**  
reducirte.

Jetzt nach den Berichtigungen findet er den  
**Nevado de Sorata = 3328 Tois. = 6488 Met.**  
**Nevado de Illimani = 3312 Tois. = 6456 „**

Bekanntlich ist der  
**Chimborasso = 3350 Tois. = 6530 Met.**  
mithin bleibt derselbe bisjetzt der höchste Berg der neuen Welt.

Die Oberfläche des Titicaca-Sees liegt 2008 Tois, oder 3915 Met. über dem Meeresspiegel. (*Compt. rend.* T. 27. p. 113.)